

明 細 書

金属ガラス積層体、その製造方法及びその利用

関連出願

- [0001] 本出願は、2004年3月25日付け出願の日本国特許出願2004-89612号、2004年9月2日付け出願の日本国特許出願2004-255456号、2004年10月26日付け出願の日本国特許出願2004-310862号、2004年12月8日付け出願の日本国特許出願2004-355520号、2005年1月7日付け出願の日本国特許出願2005-2930号、の優先権を主張しており、ここに折り込まれるものである。

技術分野

- [0002] 本発明は金属ガラス積層体、特に均一で緻密なアモルファス相からなる金属ガラス層を基材表面に有し、接合性、耐久性、耐食性、耐摩耗性などに優れる金属ガラス積層体ならびにその製造方法に関する。また、本発明はこのような金属ガラス積層体の利用にも関する。

例えば、このような金属ガラス積層体から基材を除去すれば、金属ガラスバルク材とすることができる。

また、本発明は、表面に精密な凹凸形状や鏡面を有する金型成形体、特に強度、耐食性、耐摩耗性、電気化学的性質等の機能に優れた金属ガラス層を基材表面に積層した積層体を用いた金型成形体に関する。

- [0003] また、本発明は、多孔質支持体上に金属ガラス層を有する多孔質体-金属ガラス複合積層体、特に混合ガス中から水素ガスなどの特定のガスを選択的に分離するガス分離膜に利用可能な複合積層体に関する。

また、本発明は、はんだごてチップ、はんだ浴槽など、はんだ付けに使用され且つ溶融はんだと接触する部材の耐食性の改善し、特に溶融した鉛フリーはんだに対しても優れた耐食性を有し高寿命を実現する耐はんだ侵食用部材に関する。

背景技術

- [0004] 金属材料は建築資材、橋梁、鉄道、車両、自動車部品などを中心に大きな産業を形成してきた。しかし、軽量化ではFRPなどのプラスチックが金属に置き換わりつつ

ある中で、近年、電子機器の普及、レジャー産業の台頭、環境、エネルギーの観点から、金属に対するニーズも多様化し、軽量化、高機能化の観点から様々なニューメタルが開発されている。プラスチックでは代替できない電気伝導性、熱伝導体などの機能に加え耐食、耐久性などの複合機能を利用した用途開発も進んでいる。

[0005] 金属の場合、表面処理の具体的加工技術として接合技術がある。接合は切削、曲げなどと共にきわめて重要な加工技術の一つである。接合の形態は機械的接合、接着、溶接があり、バルク金属、セラミックなどの基材の表面改質、傾斜、積層などの複合機能を目的としている。例えば、防食用表面処理ではクロムめっきなどが代表的な事例であるが、最近では廃水处理などの問題から、これに変わる表面処理技術が求められている。また、摺動性向上では、DLC膜などの新素材を始めとして、基材との密着が問題となっている。

[0006] 表面処理材あるいはクラッド材などの積層材では、防食、防錆、耐磨耗性などに加えて靱性や抗菌性、高級感などの特徴を付与することを目的として、各種素材が検討されてきた。

金属をアモルファス化することがこれらの機能発現に有利であることは従来より知られている。しかし、従来のアモルファス金属(アモルファス合金)のアモルファス状態は不安定で、結晶化しやすい。

[0007] 近年、このような問題を解決する金属素材として、金属ガラスが発見され、注目されている。金属ガラス(ガラス合金ともいう)とは、広義にはアモルファス合金の一種と言えるが、明瞭なガラス遷移と広い温度範囲で安定な過冷却液体状態を示す点で、従来のアモルファス合金とは区別されている。また、最近では、金属ガラスはナノクリスタルの集合体との見方もされており、金属ガラスのアモルファス状態における微細構造は従来のアモルファス金属のアモルファス状態とは異なると考えられている。

[0008] 金属と基材との接合は主に圧接、溶接の方法がとられ、界面における両者の組織の親和性が密着強度、はがれなどの耐久性に大きな影響を与える。また両者の間には材料特有の熱膨張係数が存在するため膨張係数のマッチングが重要である。

金属ガラスは、その組織構造から金属に比べ熱膨張係数は低く、柔軟性に富み、界面形成能にも優れている。こうした金属ガラスの特徴を生かし、金属ガラスは金属

間の接合に利用されている。

- [0009] 例えば、特許文献1には、過冷却液体温度領域まで加熱後圧着によって接合する方法が開示されている。しかし、この方法では金属ガラスの結晶化、変形により金属間の面接触を維持することが難しい。

特許文献2には、前記特許文献1の問題を解決するための金属ガラスの加熱、加圧、冷却工程を細かく規定した接合方法が開示されている。しかし、この方法も金属バルク間の接合であり、多彩な用途に対して十分に対応できるものではない。

また、特に基材に対してアモルファス層を形成する場合には、結晶化防止は大きな課題である。

- [0010] 従来のアモルファス合金では、溶融体の冷却速度が遅いと結晶相が生成してしまうので、均一なアモルファス層を得ることが難しい。結晶相の生成は、耐食性等に悪影響を及ぼすので、好ましくない。金属ガラスにおいても、通常の結晶合金やアモルファス合金と同様に、高品位被膜は得られていない。

特許文献1: 特開平5-131279号公報

特許文献2: 特開平11-33746号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は前記背景技術に鑑みなされたものであり、その目的の一つは接合性や耐久性に優れ高信頼性の緻密なアモルファス金属ガラス層と基材との積層体を提供することにある。

また、金属ガラスはアモルファス相のバルク材を得ることができるとされるが、バルク材のサイズが大きくなると冷却に時間を要し、冷却速度が遅くなるため、結晶化させずに大きなバルク材料を得ることは難しく、金属ガラスの組成やバルクの製造条件などが非常に制限される。よって、バルクサイズを自由に設定でき、均一なアモルファス相の金属ガラスバルク材が簡便に得られる方法が望まれる。

よって、本発明の目的の一つは、均一なアモルファス相の金属ガラスバルク材ならびにその簡便な製造方法を提供することである。

- [0012] また、金属ガラスを任意のサイズの基材上に積層でき、さらに金属ガラス層表面に

所望の形状を容易に加工成形することができれば、基材のサイズが制限されることなく金属ガラスの機能性を付与できる。また、積層体の基材に軽量素材や汎用材料を用いれば、軽量化や材料コストの低減化を図ることができる。

よって、本発明の目的の一つは、基材表面に金属ガラスを積層した積層体であって、金属ガラス表面に精密な凹凸や鏡面を有する金型成形体ならびにその簡便な製造方法を提供することである。

- [0013] また、金属ガラスには、水素吸蔵性を有するものがあることが知られており、これを多孔質支持体表面にピンホールなく積層することができれば、水素分離膜として利用できると考えられる。しかし、このような積層体は未だ得られていない。

よって、本発明の目的の一つは、ガス分離膜としても十分利用可能な多孔質支持体と金属薄膜との複合積層体ならびにその簡便な製造方法を提供することにある。

- [0014] また、近年、溶融はんだ、特に溶融鉛フリーはんだに対して高い耐食性を有するはんだ用部材が強く求められている。これには、溶融はんだに対する耐食性に優れる素材を緻密に部材表面に被覆することが重要であると考えられるが、これまで満足にいくものは得られていない。また、金属ガラスの溶融はんだに対する耐食性についても報告されていない。

よって、本発明の目的の一つは、溶融はんだ、特に溶融鉛フリーはんだに対しても優れた耐食性を発揮し、高寿命を実現する耐はんだ侵食用部材を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者らが鋭意検討を行った結果、バルク基材上へ特定の方法で金属ガラス粉体を積層することにより、非常に緻密なアモルファス金属ガラス層が基材上に形成できることを見出した。また、アモルファス相からなる金属ガラス層は厚膜に積層でき、このような積層体から基材を除去することにより、金属ガラスバルク体が得られることも見出した。

- [0016] すなわち、本発明の第1の主題は、基材表面にアモルファス相の金属ガラス層が形成された金属ガラス積層体であって、金属ガラス層に層を貫通する連続空孔(ピンホール)が存在しないことを特徴とする金属ガラス積層体、ならびに前記金属ガラス積

層体から基材を除去して得られる金属ガラスバルク体である。

前記のような金属ガラス層は、金属ガラス粒子の少なくとも一部が熔融状態あるいは過冷却液体状態で基材表面において凝固及び積層することにより形成することができる。積層方法としては、例えば、溶射が好適に使用できる。

- [0017] また、本発明者らは、前記金属ガラス積層体において、アモルファス金属ガラス層を強固且つ厚膜に積層でき、また、金属ガラス層表面を過冷却液体温度領域で金型プレス加工することにより、金型の形状を金属ガラス表面に良好に転写できることを見出した。

すなわち、本発明の第2の主題は、基材表面に金属ガラス層が積層され、前記金属ガラス層表面には凹凸形状及び／又は鏡面を呈する平滑面を有することを特徴とする金型成形体である。

- [0018] また、本発明者らは、前記金属ガラス積層体において、基材として多孔質支持体を用い、その表面に金属ガラスを溶射することにより、緻密でピンホールのない均一なアモルファス相からなる金属ガラス溶射被膜を多孔質支持体表面に強固且つ容易に積層できること、そして水素など特定のガスに対して選択的透過性を有する金属ガラスを用いれば、得られた多孔質支持体-金属ガラス複合積層体を封孔処理せずともガス分離膜として十分に利用可能であることを見出した。

すなわち、本発明の第3の主題は、多孔質支持体表面に、ピンホールのない金属ガラス溶射被膜が積層されていることを特徴とする複合積層体である。

- [0019] また、本発明者らが熔融はんだに対する耐エロージョン性能、耐高温性能、耐コロージョン性能、耐磨耗性能について鋭意検討した結果、アモルファス金属ガラス被膜が熔融はんだに対する耐食性に非常に優れていることを見出した。

すなわち、本発明の第4の主題は、熔融はんだとの接触面、あるいは熔融はんだとの接触面の下地層としてアモルファス相の金属ガラス被膜が形成されていることを特徴とする耐はんだ侵食用部材である。

本発明にかかる金属ガラス積層体は、上記のような金型成形体、複合積層体、耐はんだ侵食用部材に好適に適用できる。

発明の効果

- [0020] 本発明の金属ガラス積層体は、基材表面にアモルファス相の金属ガラス層が形成され、しかも金属ガラス層を貫通する連続空孔(ピンホール)が存在しない。また金属ガラス層は基材に強固に接合することができるので、基材に対して金属ガラスが有する優れた機能性、例えば、耐食性、耐磨耗性などを十分に発揮することができる。本発明の金属ガラス積層体は、高速フレイム溶射などにより製造可能であり、金属ガラス層を直接的に基材表面に形成でき、金属ガラス層の膜厚や面積も特に制限されず、厚膜化、大面積化が可能である。金属ガラス積層体から基材を除去すれば、容易にバルク体を得ることができる。
- [0021] また、金属ガラス層を基材上に積層して積層体とし、金属ガラス層表面に過冷却液体温度領域でプレス加工して転写することにより、所望の形状が金属ガラス表面に形成され、基材に金属ガラスの機能性が付与された成形体を得ることができる。また、積層体の基材に軽量素材や汎用材料を用いれば、軽量化や材料コストの低減化を図ることができる。また、金属ガラス粉末を基材上に溶射することにより金属ガラス層を容易且つ強固に厚膜に積層でき、大面積化も可能である。
- [0022] また、金属ガラス粒子を多孔質支持体表面に高速フレイム溶射することにより、緻密でピンホールがなく、均一なアモルファス相からなる金属ガラス溶射被膜を多孔質支持体表面に強固かつ直接的に積層することができる。よって、金属ガラスとして、水素などのガス選択透過性を有するものを用いれば、特に封口処理せずとも水素などのガス分離膜として十分使用できる。また、本発明においては溶射被膜が均一なアモルファス相として得られるため、結晶質金属に比べて水素脆化が少なく、耐食性や強度にも優れる。また、高速フレイム溶射は大気中で行うことができるので製造が容易である。
- [0023] また、本発明の耐はんだ侵食用部材は、溶融はんだに接触する接触面に緻密な高耐食性被膜が形成されているため、鉛フリーはんだを使用した場合であっても、高温における侵食が非常に少なく、寿命を大幅にアップすることができる。

図面の簡単な説明

- [0024] [図1]高速フレイム溶射(HVOF)装置の一例の概略図である。
[図2]本発明の一実施例にかかる成形体の断面図である。

- [図3]本発明の一実施例にかかる成形体の断面図である。
- [図4]本発明の一実施例にかかる成形体の製造方法の概略を示す図である。
- [図5]本発明の一実施例にかかる成形体の製造方法の概略を示す図である。
- [0025] [図6]本発明の一実施例にかかる複合積層体の断面図である。
- [図7]本発明の一実施例にかかるチューブ状複合積層体の概略図である。
- [図8]本発明の一実施例にかかるはんだごてチップの断面図である。
- [図9]本発明の一実施例にかかるはんだ槽の断面図である。
- [図10]本発明の一実施例にかかる金属ガラス積層体(試験例1)のX線回折図である。
- [0026] [図11]本発明の一実施例にかかる金属ガラス積層体(試験例1)の断面写真である。
- [図12] $\Delta T_x = 0$ のアモルファス金属ガラス粒子から製造した積層体(試験例3-3)のX線回折図である。
- [図13]燃料6. 0GPH、酸素2000SCFHの条件で溶射粒子捕集試験(試験4-1)のSUS304L基材表面の電子顕微鏡写真である。
- [図14]燃料5. 5GPH、酸素2000SCFHの条件で溶射粒子捕集試験(試験4-2)のSUS304L基材表面の電子顕微鏡写真である。
- [図15]燃料4. 0GPH、酸素1500SCFHの条件で溶射粒子捕集試験(試験4-3)のSUS304L基材表面の電子顕微鏡写真である。
- [0027] [図16]燃料6. 0GPH、酸素2000SCFHの条件で溶射粒子捕集試験(試験4-1)の寒天ゲルターゲット断面の電子顕微鏡写真である。
- [図17]燃料5. 5GPH、酸素2000SCFHの条件で溶射粒子捕集試験(試験4-2)の寒天ゲルターゲット断面の電子顕微鏡写真である。
- [図18]燃料4. 0GPH、酸素1500SCFHの条件で溶射粒子捕集試験(試験4-3)の寒天ゲルターゲット断面の電子顕微鏡写真である。
- [図19]溶射粉末の粒度 $120\mu\text{m}$ 以下、基材温度常温の条件で溶射粒子捕集試験を行った基材表面(試験No. 5-1)の電子顕微鏡写真である。
- [図20]溶射粉末の粒度 $120\mu\text{m}$ 以下、基材温度 200°C の条件で溶射粒子捕集試験を行った基材表面(試験No. 5-2)の電子顕微鏡写真である。

[0028] [図21]溶射粉末の粒度 $45\mu\text{m}$ 以下、基材温度常温の条件で溶射粒子捕集試験を行った基材表面(試験No. 5-3)の電子顕微鏡写真である。

[図22]溶射粉末の粒度 $45\mu\text{m}$ 以下、基材温度 200°C の条件で溶射粒子捕集試験を行った基材表面(試験No. 5-4)の電子顕微鏡写真である。

[図23]溶射粉末の粒度 $45\mu\text{m}$ 以下、基材温度 200°C 、溶射回数30回の条件で溶射試験を行った溶射被膜ならびに基材(試験No. 6-2)の断面のSEM写真である。

[図24]溶射粉末の粒度 $45\mu\text{m}$ 以下、基材温度 200°C 、溶射回数58回の条件で溶射試験を行った溶射被膜ならびに基材(試験No. 6-3)の断面のSEM写真である。

[図25]溶射粉末の粒度 $45\mu\text{m}$ 以下、基材温度 200°C 、溶射回数30回の条件で溶射試験を行った溶射被膜(試験No. 6-2)のX線回折図である。

[図26](a)は本発明の一実施例である金属ガラス積層体(試験例1)、(b)は耐はんだ侵食用特殊窒化表面処理板(比較例)を、熔融した鉛フリーはんだ Sn-3Ag-0.5Cu (550°C)中に96時浸漬した後の表面写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0029] 1. 金属ガラス

1960年代に開発されたFe-P-C系の非晶質合金以降、多くのアモルファス合金が製造され、例えば(Fe, Co, Ni)-P-B系、(Fe, Co, Ni)-Si-B系非晶質合金、(Fe, Co, Ni)-M(Zr, Hf, Nb)系非晶質合金、(Fe, Co, Ni)-M(Zr, Hf, Nb)-B系非晶質合金などが知られている。これらは磁性を有しているので、非晶質磁性材料としての応用が期待されてきた。

[0030] しかしながら、従来のアモルファス合金は何れも過冷却液体温度領域の温度幅が非常に狭いため、単ロール法と呼ばれる方法などにより 10^5K/s レベルの冷却速度で急冷しなければ非結晶質が形成できず、上記の単ロール法などで急冷して製造されたものは厚さが $50\mu\text{m}$ 以下程度の薄帯状のもので、バルク形状の非晶質固体を得ることはできなかった。また、この薄帯を粉碎し、焼結することにより得られた焼結体は多孔質であり、熱サイクル、衝撃に対して不安定で結晶化が進むという問題があるため、過酷な条件下で使用される耐食、耐磨耗などの表面ライニング材、バルク部品としては使用できない。

[0031] これに対して、近年、過冷却液体温度領域の温度幅が比較的広く、金属溶融体を $0.1 \sim 100 \text{K/s}$ 程度のゆっくりとした冷却速度で冷却しても、過冷却液体状態を経過してガラス相(アモルファス相)に凝固する合金が見い出され、これらは金属ガラスあるいはガラス合金(glassy alloy)と呼ばれて、従来のアモルファス合金とは区別されている。

金属ガラスは、(1)3元系以上の金属からなる合金で、且つ(2)広い過冷却液体温度領域を有する合金と定義されており、耐食性、耐摩耗性等に極めて高い性能を有し、より緩慢な冷却によってアモルファス固体が得られるなどの特徴を有する。最近では、金属ガラスはナノクリスタルの集合体との見方もされており、金属ガラスのアモルファス状態における微細構造は従来のアモルファス金属のアモルファス状態とは異なると考えられている。

[0032] 金属ガラスは、加熱時に、結晶化前に明瞭なガラス遷移と広い過冷却液体温度領域を示すことが特徴である。

すなわち、金属ガラスをDSC(示差走査熱量計)を用いてその熱的挙動を調べると、温度上昇にともない、ガラス転移温度(T_g)を開始点としてブロードな広い吸熱温度領域が現れ、結晶化開始温度(T_x)でシャープな発熱ピークに転ずる。そしてさらに加熱すると、融点(T_m)で吸熱ピークが現れる。金属ガラスの種類によって、各温度は異なる。 T_g と T_x の間の温度領域 $\Delta T_x = T_x - T_g$ が過冷却液体温度領域であり、 ΔT_x が $10 \sim 130^\circ\text{C}$ と非常に大きいことが金属ガラスの一つの特徴である。 ΔT_x が大きい程、結晶化に対する過冷却液体状態の安定性が高いことを意味する。従来のアモルファス合金では、このような熱的挙動は認められず、 ΔT_x はほぼ0である。

[0033] 金属ガラスでは過冷却液体状態の安定性が高い。このため、溶融状態から融点以下に冷却されても凝固せずに過冷却液体状態として安定に存在し得る時間が長く、冷却速度が比較的遅くても結晶化せずに過冷却液体状態のままガラス遷移温度まで冷却することができ、その結果、アモルファス固体(ガラス固体)として凝固する。

これに対して、従来のアモルファス合金では、過冷却液体状態の安定性が非常に低く、融点以下で凝固せずに過冷却液体状態で存在し得る時間は非常に短い。このため、溶融状態から非常に急速にガラス遷移温度以下にまで冷却しなければ結晶相

を生じて凝固してしまう。従来のアモルファス合金において、アモルファス固体は薄帯状、線状、粉状などでしか得られない。

[0034] 過冷却液体が安定化するための組成に関しては、(1)3成分以上の多元系であること、(2)主要3成分の原子径が互いに12%以上異なっていること、及び(3)主要3成分の混合熱が互いに負の値を有していること、が経験則として報告されている(ガラス合金の発展経緯と合金系:機能材料、vol. 22, No. 6, p. 5-9(2002))。

[0035] また、金属ガラスとしては、1988年～1991年にかけて、Ln-Al-TM、Mg-Ln-TM、Zr-Al-TM(ここで、Lnは希土類元素、TMは遷移金属を示す)系等が見出されたのをはじめとして、最近までに数多くの組成が報告されている。

例えば、特開平3-158446号公報には、過冷却液体温度領域の温度幅が広く、加工性に優れるアモルファス合金として、 $X_a M_b Al_c$ ($X: Zr, Hf, M: Ni, Cu, Fe, Co, Mn, 25 \leq a \leq 85, 5 \leq b \leq 70, 0 \leq c \leq 35$)が記載されている。

[0036] また、特開平9-279318号公報には、PdとPtとを必須元素とする金属ガラスが塩化ナトリウムなどの水溶液の電解電極材料として好適であることが報告されている。

また、米国特許第5429725号明細書には水の電解用電極に適した金属ガラス材料として、 $Ni_{72} - Co_{(8-x)} - Mo_x - Z_{20}$ ($x=0, 2, 4$ 又は6原子%、 Z =メタロイド元素)が記載されている。

[0037] また、Pdの他、Nb、V、Ti、Ta、Zrなどの金属が水素透過性能を有することが知られており、このような金属を中心とする金属ガラスは、水素選択透過性を発揮し得る。例えば、特開2004-42017号公報に記載された、Nb-Ni-Zr系、Nb-Ni-Zr-Al系、Nb-Ni-Ti-Zr系、Nb-Ni-Ti-Zr-Co系、Nb-Ni-Ti-Zr-Co-Cu系、Nb-Co-Zr系や、Ni-V-(Zr, Ti)系、Co-V-Zr系、Cu-Zr-Ti系などが挙げられる。

[0038] 本発明において用いる金属ガラスの種類は、目的に応じて適宜選択可能であるが、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す)の式で表される過冷却液体温度領域の温度間隔 ΔT_x が30℃以上である金属ガラスが好適に用いられる。 ΔT_x が30℃より小さい場合には、金属ガラス層の緻密性やアモルファス相の生成に悪影響を与える。

[0039] このような金属ガラスとしては、メタル-メタロイド(半金属)系金属ガラス合金、メタル

ーメタル系金属ガラス合金、ハード磁性系金属ガラス合金などが挙げられる。

メタルーメタロイド系金属ガラス合金は、 ΔT_x が35℃以上、組成によっては50℃以上という大きな温度間隔を有していることが知られている。本発明において、さらには ΔT_x が40℃以上の金属ガラスが好ましい。

- [0040] 金属元素としてFeを含有するメタルーメタロイド(半金属)系金属ガラス合金、としては、例えばFe以外の他の金属元素と半金属元素(メタロイド元素)とを含有してなり、金属元素としてAl、Ga、In、Snのうちの1種または2種以上を含有し、半金属元素として、P、C、B、Ge、Siのうちの1種または2種以上を含有するものなどが挙げられる。

メタルーメタル系金属ガラス合金の例としては、Fe、Co、Niのうちの1種又は2種以上の元素を主成分とし、Zr、Nb、Ta、Hf、Mo、Ti、Vのうちの1種又は2種以上の元素とBを含むものが挙げられる。

- [0041] 本発明においては、金属ガラスが複数の元素から構成され、その主成分として少なくともFe、Co、Ni、Ti、Zr、Mg、Cu、Pdのいずれかひとつの原子を30～80原子%の範囲で含有することが好適である。さらに、Vla族元素(Cr、Mo、W)を10～40原子%、IVb族元素(C、Si、Ge、Sn)を1～10原子%の範囲で、各グループから少なくとも1種類以上の金属原子を組み合わせてもよい。また、鉄族元素に、目的に応じて、Ca、B、Al、Nb、N、Hf、Ta、Pなどの元素が10原子%以内の範囲で添加されてよい。これらの条件により、高いガラス形成能を有することになる。

- [0042] また、特に金属ガラスの成分元素として、少なくともFeを含有することで耐食性は飛躍的に向上する。金属ガラス中のFe含有量としては、30～80原子%が好適である。Feが30原子%より少ない場合では耐食性が十分に得られず、また、80原子%より多い場合では金属ガラスの形成は困難である。より好ましいFe原子の割合は、35～60原子%である。上記の金属ガラス組成は安定なアモルファス相の金属ガラス層を形成すると同時に加工の低温化にも貢献し、均一な組成と金属組織の層を形成することができる。

- [0043] 2. 金属ガラス積層体

本発明の金属ガラス積層体は、基材表面にアモルファス相の金属ガラス層が形成

されたものであり、金属ガラス層には層を貫通する連続空孔(ピンホール)がない。このような緻密なアモルファス金属ガラス層により、優れた耐食性、耐磨耗性等の機能が発揮される。金属ガラス層の厚みは $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上である。厚み上限は特に制限されず、目的に応じて決定できるが、通常は 1mm 程度もあれば基材に対する耐食性、耐磨耗性等には十分である。

- [0044] 本発明においては、金属ガラス粒子の少なくとも一部が過冷却液体状態で基材表面において凝固及び積層することにより、基材表面に金属ガラス層を形成することが好適である。

金属の被膜形成方法としては圧着、めっき、蒸着などがあるが、本発明の金属ガラス積層方法としては、特に溶射が好適である。溶射は、過冷却液体状態での成膜制御性に優れる。

- [0045] 過冷却液体状態とは、一般的に溶融体が融点以下となっても凝固せずにいる状態を指す。通常溶射では、溶射ガンのノズルから溶射粒子が射出され、一旦融点以上の溶融状態に加熱融解される。本発明では、金属ガラス溶射粒子が飛翔中に基材に衝突変形し付着して冷却されてゆく過程で、融点以下の温度領域でも溶解状態を保持した過冷却液体状態を経て、凝固する。この過程で金属ガラスは前記結晶化温度領域、結晶化開始温度を通過するが、過冷却液体温度領域 ΔT_x が広いほど過冷却液体状態が安定であるため、結晶化凝固は起こりにくい。また、加熱温度が結晶化開始温度以下の温度領域であれば、冷却速度に大きく影響されることなく、安定にアモルファス状態で凝固する。

また、前記DSC測定でも見られるように、アモルファス相の金属ガラスは加熱過程においても過冷却液体状態となることができる。

- [0046] 過冷却液体状態では、成膜過程での温度変化、圧力、流動などの条件に鈍感で、凝固のための冷却速度の影響もほとんど受けず、広範囲の条件でアモルファス相の金属ガラス層(X線回折ハローパターンにより確認される)を得ることができる。

- [0047] 過冷却液体状態では、金属ガラスは粘性流動を示し、粘性が低い。このため、過冷却液体状態にある金属ガラスが基材表面に衝突すると、瞬時に薄く潰れて基材表面に広がり、厚みが非常に薄い良好なスプラットを形成することができる。そして、このよ

うなスプラットの堆積により、気孔が非常に少ない緻密な膜を形成することができる。

また、スプラットは過冷却液体状態のまま冷却されるので、結晶相を生成せず、アモルファス相のみが得られる。

- [0048] また、一般に大気中での溶射の場合、溶射材料の酸化物が被膜中に含まれてしまい、被膜の特性に悪影響を及ぼすが、過冷却液体状態で衝突させれば、大気中で溶射したとしても酸化の影響がほとんどない。

従って、本発明の方法によれば、均一な金属ガラスのアモルファス固体相からなり、且つ気孔がほとんどない緻密な被膜を溶射により得ることができ、基材の表面改質(耐摩耗性、耐熱性、耐食性など)、クラッド材としての高機能化、傾斜機能材料の作成等に非常に有用である。

- [0049] このように、本発明においては、金属ガラス粒子の少なくとも一部が冷却液体状態で基材表面に衝突させることが好ましいが、金属ガラス粒子の表面が熔融状態であると、金属ガラス層の気孔がより少なくなる傾向が認められる。溶射のような急熱プロセスにおいては溶射粒子の表面のみが熔融状態あるいは過冷却液体状態となる場合もある。

よって、本発明においては、金属ガラス粒子の少なくとも一部が熔融状態あるいは過冷却液体状態で基材表面において凝固及び積層することにより、基材表面に金属ガラス層を形成することができる。

- [0050] ただし、溶射粒子が熔融状態となると、金属ガラス層に結晶相が含まれやすくなる傾向があるので、注意を要する。金属ガラス層の結晶化率が20%程度であれば、耐食性や耐摩耗性などに影響は少ないが、10%以下であることが好ましい。結晶化率は、DSCにより結晶化開始温度(T_x)の発熱ピークの面積を測定することで求めることができる。なお、アモルファス相の金属ガラス層に一部結晶相が含まれた場合でも、従来のアモルファス金属のように経時で完全に結晶化してしまうことはない。

- [0051] 溶射被膜には、金属ガラス粒子が基材表面に衝突した際のスプラット(衝突後の溶射粒子の基材表面における形状)のモルフォロジーを反映する。

金属ガラス層の断面や表面(基材側あるいは非基材側)を電子顕微鏡等で観察した場合、円形一楕円形に薄くつぶれたスプラットの積層が金属ガラス層中に認めら

れる。これは、金属ガラス粒子が過冷却液体状態で基材表面に衝突したものと考えられる。

また、円形～楕円形に薄くつぶれたコアを中心部に有し、コアの周囲には別の薄く広がるスプラッシュ様部分を有するスプラットの積層が認められることもある。これは、金属ガラス粒子の表面が熔融状態であり、中心部が過冷却液体状態で基材表面に衝突したものと考えられる。

- [0052] 一般に溶射は、めっきや蒸着などに比べて厚い被膜(100 μ m以上)を得ることができ、耐食性、耐摩耗性、耐熱性、その他各種機能性を賦与するために溶射が応用されているが、金属の溶射被膜では気孔が多く、そのため主として犠牲陽極タイプの被膜形成にしか用いることができず、化学プラント等の過酷な腐食環境での使用は困難であった。

これに対して、本発明の溶射被膜は極めて緻密であり、従来の溶射における問題点をも解決するものである。

- [0053] 例えば、特開昭61-217568号公報にはプラズマ溶射法により、アモルファス金属製品を不活性ガス中で形成する方法が、特開平05-195107号公報にはプラズマ溶射を使った遷移金属の炭化物、窒化物を基材に形成する方法が開示されている。これにより引っ張り強度の高いアモルファス金属が生成する。しかしアモルファス金属は基材表面で急冷されることにより生成するため生産性は安定せず、また徐冷では結晶化するという問題がある。特に自動車の摺動部への使用を目的としている場合、信頼性に問題がある。

- [0054] また、特開昭63-4031公報には、まずメカニカルアロイングにより原料をアモルファス化し、それを熱間押し出しすることによりアモルファス状態を維持する方法が開示されている。しかしこの方法でも熱間押し出しなどの徐冷では結晶化を免れない。

これに対して、特開平8-176783にはメカニカルアロイングにより鉄、ニッケル、コバルトのいずれか少なくとも一種を含むアモルファス粉末原料を調製し、これを溶射することにより成膜する方法が開示されている。大きな改善は期待されるものの、これもまた溶射により基板表面での急冷により、アモルファス層の形成を行っており、緻密膜の形成及び界面における接合は十分とは言えない。

- [0055] また、大坪ら(日本溶射協会2003年全国大会(秋)、37～38頁)にはFe—Cr—Mo—(C, B, P)合金でのアモルファス溶射被膜の生成が開示されている。しかし、これらは基材との接合を目的としているものではなく、基材や緻密なアモルファス相溶射被膜が生成する条件等についてもなんら開示されていない。
- [0056] 本発明においては、アモルファス相の金属ガラス粒子を原料として使用する。
- 金属ガラス粒子の形状は特に限定されるものではなく、板状、チップ状、粒状、粉体状などが挙げられるが、好ましくは粒状あるいは粉体状である。金属ガラス粒子の調製方法としては、アトマイズ法、ケミカルアロイング法、メカニカルアロイング法などがあるが、生産性を考慮すればアトマイズ法によって調製されたものが特に好ましい。
- [0057] 金属ガラス粒子の粒子径は、最大粒子径が80 μ m以下、さらには50 μ m以下であることが好適であり、平均粒子径としては0.1～10 μ mが好適である。粒子径が微細であるほど被膜は均質なものとなるが、溶射ノズルなどへの供給等の点では粉体の流動性が悪くなり、作業性、生産性に劣る。また、粒子径が大きすぎると積層が困難となったり、高品位な溶射被膜が得られないことがある。
- [0058] 金属ガラスとして、特に過冷却液体温度領域 ΔT_x が30℃以上の金属ガラスを用いることにより、緻密でピンホールのないアモルファス相の金属ガラス層を形成することができる。生成した金属ガラス層の気孔率としては、2%以下とすることができる。気孔率が2%を超えると、耐食性等に悪影響を及ぼす。気孔率については、金属ガラス層の任意の断面を画像解析し、気孔の最大面積率を気孔率として採用することができる。
- また、本発明の金属ガラス層の密度は、金属ガラス真密度の80～100%である。
- [0059] 本発明において、高品位の接合界面を得るためには通常基材に100℃以上の温度負荷が必要である。好適には200℃以上、さらに好ましくは250℃以上であり、上限は特に規定されるものではないが、通常ガラス遷移温度以下である。
- [0060] 基材としては、鉄、アルミニウム、ステンレスなどの汎用金属、セラミックス、ガラス、ポリイミドなど一部の耐熱性プラスチックがあるが、特に銅、ステンレスなどの耐熱性、熱容量、熱伝導の高い金属材料が好適である。また、アルミニウムやマグネシウム、

それらの合金など、比重が3.0以下の軽金属も使用できる。

また、基材は、金属ガラス層との接合性を高めるために、通常はブラスト処理など公知の方法により基材表面の粗面化処理を施して使用する。

- [0061] 溶射は、燃焼炎または電気エネルギーを用いて線状、棒状、粉末状などの溶射材料を加熱し、その溶射粒子を基材表面に吹き付けて被膜を形成する方法であり、大気圧プラズマ溶射、減圧プラズマ溶射、フレイム溶射、高速フレイム溶射(HVOF)、アーク溶射、コールドスプレーなどがある。例えば、高速フレイム溶射では、ガスフレイム内に溶射材料粉末を投入して粉末粒子を加熱及び加速する。

本発明においては、高速フレイム溶射が高密度アモルファス相被膜を得る上で特に優れている。

また、過冷却液体温度領域が比較的低温な金属ガラス合金においては、コールドスプレーも利用できる。

- [0062] 図1は、高速フレイム溶射(HVOF)装置の一例の概略図である。同図に示すように、HVOF装置は溶射ガン10を備え、該溶射ガン10の基部(図中左方)から燃料パイプ12及び酸素パイプ14を介してそれぞれ燃料及び酸素が供給され、溶射ガン10のフレイム端(図中右方)には高速の燃焼炎(ガスフレイム)16が形成される。そして、この溶射ガン10のフレイム端に近接して溶射材料供給パイプ18が設けられ、該パイプ18から溶射材料粉末が搬送ガス(N_2 ガスなど)により圧送供給される。

- [0063] パイプ18により供給された溶射材料粉末粒子は、ガスフレイム16中で加熱及び加速される。この加熱粒子(溶射粒子)20は高速で基材22の表面に衝突し、基材表面で冷却されて凝固し、偏平なスプラットを形成する。このようなスプラットの堆積により、溶射被膜24が形成される。

燃料としては、灯油、アセチレン、水素、プロパン、プロピレン等を用いることができる。

- [0064] 本発明においては、基本的には基材への緻密膜の密着積層であるが、様々な形状の積層体を製造することもできる。

例えば、基材表面にマスキングをして非マスキング部分にのみ金属ガラス層を形成すれば、基材表面に金属ガラス層をパターン化して形成することができる。

また、基材表面に凹凸形状を形成し、この表面に金属ガラス層を形成することもできる。

また、後述するように、基材表面に金属ガラス層を形成した後、プレス等により金属ガラス層表面に凹凸形状や鏡面を転写形成することもできる。

このように、溶射条件を調整したりマスキングや加工を施すなどして、様々な形状やパターンを有する金属ガラス積層体を得ることができる。

- [0065] このような本発明の積層体は、各種用途への使用が可能である。例えば、耐食性が必要とされる大面積電極パターンなどへの応用が可能である。

また、基材表面に予め凹凸パターンを加工しておくことにより、積層体の接合強度やクラッド材としての特性を変化させることも可能である。

- [0066] さらに、本発明の金属ガラス積層体から基材を除去することにより、アモルファス相の金属ガラスバルク体を得ることができる。

基材除去は、溶解や切削など公知の方法により可能であるが、基材と金属ガラス層との密着を予め阻害しておけば、積層体から基材を容易に剥離することができる。例えば、基材表面を鏡面近くまで平滑にしておくと、積層体にわずかな衝撃を加えただけで容易に基材を剥離することができる。また、基材と金属ガラスとの線膨張率の差などを利用して剥離することもできる。また、所定パターンの凹凸形状を基材表面に有する基材を用いて金属ガラスバルク体を製造すれば、凹凸形状が寸法精度よく転写されるので、金型として使用することも可能である。また、金属ガラスバルク体にもプレス等により凹凸形状や鏡面を転写形成することができる。

- [0067] 本発明においては、アモルファス金属ガラス層の厚膜化、大面積化が可能で、所望の厚さや大きさの金属ガラス層を形成することができる。よって、様々な形状、複雑な形状の金属ガラス積層体ならびに金属ガラスバルク体を容易に得ることができる。

本発明により得られた金属ガラス積層体や金属ガラスバルク体は、自動車などの摺動部品、電極、電子機器筐体など各種用途に使用可能であり、特殊用途では熱電材料、水素吸蔵材料、水素分離膜等への利用も考えられる。

- [0068] 耐食性に優れる鉄基含有の金属ガラスを用いた場合は、燃料電池セパレータに好適である。セパレータとしては、アルミなどの軽量基材セパレータ表面に金属ガラス

層を形成する方法(防食、軽量化)、基材の流路パターン上に金属ガラス層を形成する方法(防食)、流路パターンの雄型に対して雌型を形成する方法などに応用可能である。

- [0069] また、Zr基を有する金属ガラスを用いた積層体は、水素雰囲気下で金属ガラスが水素を吸収して電気的物性が変化したり、また水素を分離する性質があるので、水素センサや水素分離膜に好適であり、特に、多孔質金属管への溶射による水素分離膜リアクターなどへの用途に好適である。

[0070] 3. 金属ガラス積層体からなる金型成形体

金属ガラスは従来のアモルファス合金に比べても硬度、強度、耐熱性、エロージョンやコロージョンなどに対する耐食性などに優れ、また、過冷却液体温度領域では変形抵抗が著しく低下して粘性流動体となるので、加工性にも優れる。

よって、金属ガラスのバルク材を作製してこれを過冷却液体温度領域で成形加工することが考えられるが、従来の方法ではバルク材のサイズが大きくなると冷却に時間を要し、冷却速度が遅くなるため、結晶化させずに大きなバルク材料を得ることは難しい。

これに対し、金属ガラスを任意のサイズの基材上に積層でき、金属ガラス層表面に所望の形状を容易に加工成形することができれば、基材のサイズが制限されることなく金属ガラスの機能性を付与できる。また、積層体の基材に軽量素材や汎用材料を用いれば、軽量化や材料コストの低減化を図ることができる。

- [0071] 金属ガラスを基材表面に被覆する方法としては、スパッタリングなどの物理的蒸着法が一般的に行われている。

しかしながら、この方法では金属ガラス薄膜しか形成できず、その後の加工に十分な膜厚が得られない。また、大面積化も困難である。

また、鍍金などの湿式系では析出条件が難しく、組成が安定しないという問題がある。

- [0072] 特開平11-33746号公報には、板状金属ガラス(厚み1mm)を他の金属板と重ね合わせた後、過冷却液体状態で押圧することにより両者を接合する方法が記載されているが、このような方法で強固に接合するには新生面の生成が必要であり、両方の

板状部材の変形は避けられない。また、従来の方法では前記のように非常に大きな金属ガラスのバルク材を結晶化させずに得ることは難しく、大面積化には向いていない。

[0073] 本発明は、基材表面に金属ガラスを積層した積層体であって、金属ガラス表面に精密な凹凸や鏡面を有する金型成形体、ならびにその簡便な製造方法を提供する。

本発明者らは、金属ガラス粉末の基材表面への溶射により得られた積層体が、アモルファス相からなる金属ガラス層を強固かつ厚膜に積層した積層体を形成していること、この積層体の金属ガラス層表面を過冷却液体温度領域で金型プレス加工することにより、金型の形状を金属ガラス表面に良好に転写できることを見出した。

[0074] すなわち、本発明にかかる金型成形体は、基材表面に金属ガラス層が積層され、前記金属ガラス層表面には凹凸形状及び／又は鏡面を呈する平滑面を有することを特徴とする。

前記金属ガラス積層体は、このような金型成形体に好適に使用することができる。

本発明の金型成形体において、金属ガラス層の肉薄部における厚みが0.1mm以上であることが好適である。

[0075] また、本発明の金型成形体において、金属ガラスがFe原子を30〜80原子%含むことが好適である。

また、本発明の金型成形体において、基材の比重を3.0以下とすることができる。

本発明にかかる金型成形体の製造方法は、

基材表面に金属ガラス層を積層する工程と、

前記金属ガラス層の表面に、過冷却液体温度領域で金型によりプレス加工して、金型の形状を該金属ガラス表面に転写する工程と、
を備えることを特徴とする。

[0076] 本発明の方法において、基材表面に金属ガラス粒子を高速フレイム溶射することにより金属ガラス層を積層することが好適である。

また、本発明の方法において、基材表面に金属ガラスを積層する工程で金属ガラス層の厚みを0.1mm以上とすることが好適である。

また、本発明の方法において、転写後の金属ガラス層の厚みを肉薄部で0.1mm

以上とすることが好適である。

[0077] 図2には、本発明にかかる金型成形体(以下単に成形体ということがある)の一例として、表面に凹凸形状を有する成形体110が示されている。

図2の成形体110においては、基材112の表面に金属ガラス層114が積層されており、該金属ガラス層114の表面には凹凸形状116が形成されている。

また、本発明の金型成形体は、図3に示すように、基材112の両面に所定の凹凸形状116a、116bをそれぞれ有する金属ガラス層114a、114bが形成されていてもよい。

本発明の成形体においては、金属ガラス層は基材表面の一部または全部に積層することができる。また、その表面形状は表面ごとに任意に形成することができる。

[0078] 金属ガラスは、広い過冷却液体温度領域を有し、かつ過冷却液体状態では非常に粘性が低いという特徴を有している。従って、金属ガラスをこのような温度領域で金型によりプレス加工することにより、精密な凹凸形状をその表面に良好に転写することができる。

本発明においては、基材表面に金属ガラス層を形成して積層体とした後、前記金属ガラス層の表面に、過冷却液体温度領域で金型によりプレス加工し、金型の形状を転写して成形体を得る。

[0079] 例えば、図2の成形体110は、図4に示すように、

- (i) 基材112の表面に金属ガラス層114を形成して積層体118を作製する工程と、
 - (ii) 積層体118の金属ガラス層114の表面に、過冷却液体状態で、所定形状の金型120を用いてプレス加工して金型120の形状を転写し、金属ガラス層114の表面に目的とする凹凸形状116を形成する工程
- により、得ることができる。

[0080] また、図3のような成形体110も、図5に示すように、

- (i) 基材112の両面に金属ガラス層114a、114bをそれぞれ形成して積層体118を作製する工程と、
- (ii) 積層体118の金属ガラス層114a、114bの表面に、過冷却液体状態で、両側からそれぞれ所定形状の金型120a、120bをプレス加工して金型120a、120bの形状

を転写し、金属ガラス層114a、114bの表面に目的とする凹凸形状116a、116bを形成する工程により、得ることができる。

- [0081] このような方法は、金属ガラス層が基材の全面に積層されている場合でも同様であり、適当な金型を用いて転写することにより、金属ガラス層表面に目的の形状を形成することができる。

なお、金型として高度な平滑面を有するものを用いてこれを転写すれば、鏡面加工することができる。また、凹凸形状と平滑面とを兼ね備えた金型も使用できる。

本発明の金型成形体の金属ガラス層は、耐食性などの観点からは、肉薄部での膜厚が0.1mm以上であることが好適である。

- [0082] プレス加工には、公知の方法を用いることができるが、本発明においては、プレス加工される金属ガラス層を過冷却液体温度領域の温度にまで加熱して過冷却液体状態とすることが必要である。これは、金属ガラス層(あるいは積層体)に熱を供給することにより、金属ガラス層を過冷却液体状態とすることができる。あるいは、金型から金属ガラス層に熱を供給してもよい。また、その両者を組み合わせることもできる。

なお、本発明においては、特に問題のない限り、加熱処理やプレス処理などその他の公知の工程を必要に応じて組み入れることができる。

- [0083] 本発明の金型成形体において、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す)の式で表される過冷却液体温度領域の温度間隔 ΔT_x が30℃以上である金属ガラスが好適に用いられる。

ΔT_x が大きい程、過冷却液体状態が安定であり、積層や転写における制御が容易になるので、本発明においては ΔT_x が30℃以上、さらには40℃以上の金属ガラスであることが好ましい。

- [0084] 次に、金属ガラス層の積層について、説明する。

金属ガラス層を基材表面に積層するにあたっては、後のプレス加工による転写の際に、所望の凹凸形状や鏡面仕上げを得るに十分な厚みを形成することが必要である。積層体における金属ガラス層の厚み(転写前の金属ガラス層の厚み)は、転写する形状の幅、深さ、密度などのパターンや目的に応じて適宜決定すればよいが、例え

ば、肉薄部における金属ガラス層の厚みを0.1mm以上としたい場合には、少なくとも0.1mmは必要であり、好ましくは1mm以上とすることが望ましい。積層体における金属ガラス層の厚みの上限は特に制限されるものではないが、厚くなりすぎると不経済であり、通常は5mm以下である。

- [0085] 本発明の成形体において、金属ガラス層中に気孔が多い場合や結晶相が含まれる場合には、金属ガラスが有する優れた性能が損なわれる。よって、金属ガラス層を基材上に積層する際には、緻密で均一なアモルファス相として積層することが望ましい。また、金属ガラス層と基材とが強固に接合されて積層することも重要である。

このような積層体として、前記金属ガラス積層体が好適に使用でき、金属ガラス層を基材上に積層する方法として、溶射が好適に使用できる。金属ガラス粒子を溶射によって少なくとも一部が過冷却液体状態で基材表面に衝突させることにより、金属ガラスの均一なアモルファス相の溶射被膜を基材上に強固に形成することが好適である。なお、接合強度を高めるために、基材表面は通常粗面化处理される。

- [0086] このような方法により金属、合金、セラミック、樹脂などの材料表面に金属ガラスを溶射し、緻密な金属ガラスのアモルファス被膜を形成することができる。特に銅、ステンレスなどの耐熱性、熱容量、熱伝導の高い金属材料には好適に溶射できる。

また、比重が小さな素材として、例えば比重が3.0以下であるアルミニウムやマグネシウム、それらの合金なども使用できる。

- [0087] 本発明において、基材のサイズや形状は任意であり特に制限されない。溶射による積層では、圧延によって接合する場合のような基材の変形がないので、用いた基材の形状はそのまま金型成形体においても維持することができる。

また、アルミニウムなどの基材との積層体では、従来困難であった軽量化や低価格化が可能である。

- [0088] 金属ガラス溶射被膜は均一の膜厚に形成してもよいし、必要に応じて傾斜膜とすることもできる。

溶射被膜の表面は、スプラットの堆積により微視的には平滑面ではないが、上述のように、過冷却液体状態で転写することにより容易に平滑面とすることができる。

- [0089] 本発明の金型成形体は、所望のサイズや形状のものとすることができ、金属ガラス

層により優れた機能性が発揮できるので、各種分野における機能性部品として有用である。例えば、燃料電池のバイポーラプレート(セパレータ)や、水電解用や有機合成用などの電極、ポリゴンミラーやグレーティング(回折格子)などの光学部品等、各種バルク部品が挙げられる。

- [0090] 燃料電池用バイポーラプレートの両面には、通常、燃料である水素と酸素(空気)がイオン交換膜の全面にわたって一様に接触して流れるように、ガス流路となる溝が彫られている。通常、溝の深さは0.5mm程度、その幅は1〜数mm程度である。バイポーラプレートには、一般にカーボン材料が用いられており、このような加工は通常NC工作機械によるもので、時間とコストが非常にかかるものとなっている。また、燃料電池の軽量化も重要な課題の一つである。

本発明によれば、このような溝が転写により容易に形成でき、また、軽量化の問題も解決できる。また、バイポーラプレートには、電気伝導性がよいこと、厳しい腐食環境に耐えること、サイズ変化が小さく精密加工に適していることなども要求されるが、本発明の成形体はこのような点も十分満足することができる。

- [0091] また、塩化ナトリウム水溶液をはじめとする各種水溶液の電解用電極や、有機合成用電極などにおいては、電解効率や耐食性が要求される。前記特開平9-279318号公報には、PdとPtとを必須元素とする金属ガラスが、電極材料として好適であることが報告されているが、Ptなどの貴金属は非常に高価であり、その使用量を低減することが望まれる。

よって、このような電極において本発明の金型成形体を用いれば、金属ガラスの使用量が低減できる。また、金属ガラス層に凹凸を形成すれば表面積が増大し、電極の小型化にも寄与できる。

- [0092] また、ポリゴンミラーをはじめとする各種光学部品においても軽量化が求められており、本発明のように基材表面に金属ガラスを積層し、それをプレス加工して表面に鏡面や精密な凹凸を転写すれば、軽量化可能である。また、金属ガラス層は、強度や耐摩耗性などにも優れるので、このような点でも有利である。

- [0093] 4. 多孔質支持体-金属ガラス複合積層体

従来、様々なガス透過膜が検討されているが、最近ではクリーンエネルギーとして

水素燃料への関心が高まり、燃料電池開発との関連から特に水素分離膜に対するニーズが高まっている。

水素選択透過性の金属膜を用いた水素分離膜は高純度水素製造に利用されており、その原理は、高圧力の原料ガス(水素を含有する混合ガス)を水素透過性金属膜の片面に接触させ、水素のみを透過させて高純度水素を反対側から得るというものである。PdやPd合金(Pd-Ag合金等)からなるPd系金属膜は、水素選択性が高く水素透過速度が速いため、水素分離膜としてよく用いられる。

[0094] しかしながら、Pdは大変高価な貴金属であり、PdやPd合金よりも安価な材料からなる代替製品が求められている。PdやPd合金の代替製品として、例えば特開2004-42017号公報には、アモルファス結晶構造を有するニオブ合金箔からなる水素分離膜が開示されているが、水素分離は一般に数百度以上の温度域で実施されるため、安定性の点で十分な性能のものは得られていない。

[0095] また、水素透過性能を高めるためには、金属膜を薄膜化して水素透過速度を大きくすること、ならびに水素分離膜の両面にかかる圧力差を大きくすることが望ましい。しかし、薄膜化すれば大きな圧力差に耐え得る機械的強度が得られないため、多孔質支持体上に水素透過性金属膜を形成し、金属膜の薄膜化と機械的強度との両立を図ることが行われている。

[0096] 多孔質支持体上に水素透過性金属膜を形成させる方法として、例えば、特開平5-76738号公報などには、圧延等の手段で薄膜化したPd系膜を金属多孔質支持体に貼り合わせて水素分離膜とすることが記載されている。

[0097] しかしながら、圧延による薄膜化では、一般に圧延ロールと母材である圧延素材板との間に直径数 μm の異物が介在することが多く、これを完全に除去することは難しい。このため、圧延時に異物の噛み込みが発生して、厚み方向に貫通した欠陥を生じることがある。また、薄膜は破損しやすく帯電もしやすいため、加工時のハンドリングが難しくなって歩留まりが低下するという問題もある。

また、圧延成型によって合金箔を作製しようとすると、特殊な圧延条件や焼鈍工程の繰り返しが必要となり生産コストは極めて高いものとなる。また、箔を作製する際に焼鈍を繰り返すと、箔中の元素分布が偏析する場合がある。また、このような作業は

合金の酸化を防止するために不活性ガス雰囲気中で行われなければならないが、圧延工程や焼鈍工程を不活性ガス雰囲気中で行おうとすると装置が大型化する。

- [0098] また、特開平5-123548号公報などには、めっきにより金属多孔体表面にPd系膜を形成することが記載されている。

また、特開平10-297906号公報などには、蒸着により金属多孔質支持体表面にPd系膜を形成することが記載されている。

しかしながら、メッキや蒸着などでは多孔質支持体表面に直接膜を形成できるが、多孔質体の細孔を完全に塞ぐには非常に時間がかかり生産性が悪い。また、細孔中心部で膜厚が薄くなって耐圧性が不十分であったり、ピンホールを完全になくすことが困難であるなどの問題があった。

- [0099] また、特開平6-91144号公報には、減圧プラズマ溶射によりPd系膜を多孔体表面に形成することが記載されている。

減圧プラズマ溶射法では、減圧されたチャンバー内で無酸素雰囲気中で行うため、溶射材料の酸化はなく高純度の被膜が形成できるものの、一般に溶射被膜は気孔が多く、そのまま水素透過分離膜に適用することは困難である。

- [0100] 本発明はこれら問題を解決し、ガス分離膜としても十分利用可能な多孔質支持体と金属薄膜との複合積層体ならびにその簡便な製造方法を提供する。

本発明者らは、多孔質支持体表面に金属ガラスを溶射することにより、緻密でピンホールのない均一なアモルファス相からなる金属ガラス溶射被膜を多孔質支持体表面に容易に積層できること、そして水素など特定のガスに対して選択的透過性を有する金属ガラスを用いれば、得られた複合積層体を封孔処理せずともガス分離膜として十分に利用可能であることを見出した。

- [0101] すなわち、本発明にかかる複合積層体は、多孔質支持体表面に、ピンホールのない金属ガラス溶射被膜が積層されていることを特徴とする。

本発明の複合積層体において、金属ガラス溶射被膜がガス選択透過性を有することが好適であり、さらには、選択されるガスが水素であることが好適である。

また、金属ガラス溶射被膜の厚みが1-1000 μm であることが好適である。

また、多孔質支持体の細孔径が0.1-1000 μm の範囲であることが好適である。

また、本発明の複合積層体において、形状がチューブ状であることが好適である。

[0102] 本発明にかかるガス分離膜は、前記何れかに記載の複合積層体を用いる。

また、本発明にかかる複合積層体の製造方法は、多孔質支持体表面に金属ガラスを高速フレーム溶射し、多孔質支持体表面にピンホールのない金属ガラス溶射被膜を積層することを特徴とする。

前記金属ガラス積層体は、このような複合積層体にも好適に適用できる。

[0103] 図6に、本発明にかかる複合積層体の一例を示す。図6の複合積層体210においては、多孔質支持体212の片側表面上に金属ガラス溶射被膜214が積層されている。多孔質支持体212は、厚さ方向に貫通した複数の細孔216を有しており、細孔216の一方の開口部は金属ガラス溶射被膜214により完全に塞がれている。なお、細孔は一定の形状や向きに揃っている必要はなく、例えば、セラミックのポーラス材や金属不織布などのように、多孔質支持体を貫通する孔を有していればよい。金属ガラス溶射被膜214は、多孔質支持体212の細孔216の開口部に若干侵入していることがある。金属ガラス溶射被膜214は多孔質支持体212表面に強固に接合している。

[0104] 金属ガラス溶射被膜214がガス選択透過性を有する場合には、該複合積層体をガス分離膜として利用できる。例えば、水素ガス選択透過性を有する場合、水素を含む混合ガス(原料ガス)が金属ガラス溶射被膜214に接触すると水素ガスのみが金属ガラス溶射被膜214を透過し、次いで多孔質支持体212の細孔216を通過する。この水素ガスを回収することにより高純度の水素ガスを得ることができる。

[0105] 図7は、チューブ状の複合積層体210の一例を示し、チューブ状の多孔質支持体212の外側表面には水素ガス選択透過性を有する金属ガラス溶射被膜214が積層されている。このような複合積層体では、チューブ内の中空部が、金属ガラス溶射被膜214を透過し、多孔質支持体212を通過してきた高純度水素ガスの流路となる。

分離膜として用いる際の分離条件としては適宜設定可能であるが、例えば、供給される混合ガスの温度を500℃、混合ガス圧を1MPa、透過側の圧力を0.1MPaとすることができる。

[0106] 多孔質支持体212の材質、構造、形状、サイズなどは様々なものが提案されており、目的に応じて選択することができる。例えば、形状としてはシート状、繊維状、板状

、チューブ状などがある。材質としては、炭素鋼、ステンレス、アルミニウムなどの金属やセラミック等の無機材料、あるいは有機高分子材料などがある。金属多孔体は機械的強度、他部材との接合性、耐熱性、コストなどの点で有利なことが多い。

- [0107] なお、金属性の多孔質支持体を用いた場合、水素分離膜として高温で長期に運転した場合に、溶射被膜と金属製支持体との拡散反応により分離能が低下することがある。このような場合には、多孔質支持体212と溶射被膜214との間に相互拡散を抑制するバリア層を設けることができる。例えば、前記特開平5-76738号公報では、CVD法などによりセラミックをバリア層として設けている。

また、溶射被膜214の表面には、水素透過性能等を改善するために、さらにPd膜などを公知の方法により被覆することもできる。

- [0108] 多孔質支持体212の細孔216は、細孔径が0.1〜1000 μm 、好ましくは1〜100 μm 、隣接する細孔同士の間隔が2〜50 μm の範囲からそれぞれ設定するのがよい。多孔質支持体の細孔径や開口率が大きいほどガスの通気性はよいが、支持体としての機械的強度が不足する。また、細孔径が大きすぎると、細孔を完全に塞ぐために溶射被膜が厚膜になってしまい、ガス透過速度が小さくなってしまうことがある。

なお、図6の多孔質支持体212は、厚さ0.1mmのSUS430からなり、厚み方向に貫通する細孔216の断面形状(開口部形状)は長径50 μm 、短径10 μm の長方形で、隣接する細孔同士の間隔は20 μm であるが、これに限定されるものではない。

- [0109] 細孔の形状も特に制限されるものではなく、その開口部の形状は円形、楕円、方形、線形、不定形などが挙げられる。

本発明においては、細孔径や断面形状、あるいは材質の異なる多孔質基材を通気性や機械的強度等を考慮して最良となるように適宜重ね合わせて使用することができる。例えば、溶射被膜に近いほど開口径が小さくなるように複数枚重ねて使用することができる。

- [0110] 次に金属ガラス溶射被膜について説明する。

本発明の複合積層体においては、 ΔT_x が30℃以上、さらには40℃以上の金属ガラスであることが好ましい。

- [0111] 金属ガラスとしては、前記記載のものが挙げられるが、Pdの他、Nb、V、Ti、Ta、Zr

などの金属が水素透過性能を有することが知られており、このような金属を中心とする金属ガラスは、水素選択透過性を発揮し得る。例えば、前記特開2004-42017号公報に記載された、Nb-Ni-Zr系、Nb-Ni-Zr-Al系、Nb-Ni-Ti-Zr系、Nb-Ni-Ti-Zr-Co系、Nb-Ni-Ti-Zr-Co-Cu系、Nb-Co-Zr系や、Ni-V-(Zr, Ti)系、Co-V-Zr系、Cu-Zr-Ti系などが挙げられる。

[0112] もちろん、ガス透過性が特に要求されない用途の場合には、目的に応じた金属ガラスを用いて複合積層体とすることができる。多孔質支持体は軽量化基材として有利であり、これに金属ガラスを被覆すれば金属ガラスの優れた機能性が付与された軽量部材を得ることができる。

[0113] 金属ガラス溶射被膜214は、多孔質支持体212表面に金属ガラスを溶射することにより積層される。具体的には、前記金属ガラス積層体の製造方法において、基材として多孔質支持体を使用すればよい。

金属の溶射被膜では一般に気孔が多く、そのため多孔質の基材上に溶射した場合には、溶射被膜を厚くしても、基材の孔を完全に塞ぐことは難しい。

本発明では、金属ガラス粒子を少なくとも一部が熔融状態あるいは過冷却液体状態で多孔質支持体表面に衝突させることにより、多孔質支持体表面に緻密且つ均一なアモルファス相の金属ガラス被膜を短時間で強固かつ容易に形成することができる。

[0114] 溶射被膜と支持体表面とは強固に接合する。また、溶射における衝突時には溶射粒子の一部が多孔質支持体の細孔の開口部付近で内部に若干侵入するので、アンカーとしての役目も果たす。

アモルファス金属は結晶質金属に比べて水素脆化が少なく、耐食性や強度にも優れる。金属ガラス被膜中に結晶相が含まれる場合には、このような金属ガラスの優れた性能が損なわれる。金属ガラス層中の結晶化率は20%以下、さらには10%以下が好ましい。

[0115] 溶射粒子はミクロンオーダーで大きく、これが衝突により基材表面で薄く潰れて多孔質支持体の細孔を広く覆うことができるため、気相法などに比べ極めて短時間で細孔を完全に塞ぐことができる。

また、溶射による積層では、支持体に直接金属膜を形成できるので、金属箔を支持体と接合するための工程は不要である。

また、積層体をチューブ状としたい場合には、チューブ状の多孔質支持体に直接溶射してもよいし、シート状や板状の多孔質支持体に溶射した後、これをチューブ状に成形してもよい。

- [0116] 溶射では、めっきや蒸着などに比べて厚い被膜(1000 μ m以上)を得ることも可能であるが、ガス分離膜として使用する場合には、金属ガラス溶射被膜の膜厚は1~1000 μ m、さらには20~200 μ mであることが好適である。多孔質支持体への溶射では衝突時に溶射粒子が細孔内に侵入するので、基材の温度、金属ガラスの種類や溶射条件などにより、溶射被膜の最表面から細孔内部にかけての膜厚を1~1000 μ mの範囲に制御可能である。

なお、金属ガラス溶射被膜は均一の膜厚に形成してもよいし、必要に応じて傾斜膜とすることもできる。

[0117] 5. 耐はんだ侵食用部材

電子機器の組立て現場においては、はんだごてを電子基板のランドやワークに接触させて高温にし、はんだを溶融させて接合部に拡散させた後、こて先(チップ)を離してはんだを凝固させる方式が広く採用されている。また、加熱溶融したはんだを收容したはんだ槽の上にプリント配線基板盤を流し、溶融はんだ(通常は槽内に設置されたフィンなどにより溶融はんだの噴流波が形成されている)と基板のはんだ付け部を接触させてはんだ付けを行う、いわゆるフロー式はんだ付け法も広く行われている。

- [0118] はんだ付けに用いられるはんだは主にSn-Pb系合金が用いられてきたが、はんだ成分の初期濡れ性、広がり性等のはんだ付け性を改善するために、フラックスが配合されており、フラックスに含有される塩素等の腐食性物質によって、はんだ付け用部材が侵食されるという問題がある。

- [0119] また、最近では鉛に起因する環境汚染が大きな問題となり、Sn-Pb系の共晶はんだに代えて、Pbを含有しないSn系はんだ、いわゆる鉛フリーはんだが採用される傾向にある。EUの廃電気・電子機器規制(WEEE)にかかわる有害物質規制(RoHS)

において2006年7月以降の鉛等有害物質の使用中止が最終合意されたことにより、プリント基板実装を中心とした鉛フリーはんだへの切り替えが急務となっている。

[0120] しかし、この鉛フリーはんだは、Sn-Pb系はんだに比べさらに侵食性も高く、また融点も高く、濡れ性も劣る。鉛フリーはんだ中では銅ならびに鉄の溶解が速く、他の金属、例えば従来のSn-Pb系はんだに対して耐食性が高いとされているステンレス鋼に対しても溶解損傷が報告されている。このため、はんだ槽やはんだごてチップなど従来のはんだ付け用部材をそのまま用いることはできなかった。

[0121] はんだごて部材であるチップには熱伝導効率を考慮して銅系材料製のチップが用いられていたが、チップ寿命を改善すべく、銅系材料製のチップ本体の表面には鉄系金属材料、クロム、又は硬質クロムをメッキしたチップが用いられている。しかし、工業用ではその寿命は1週間程度である。このようなチップの劣化のため、現場では取替作業が実施されているが、例えば自動はんだ装置の場合、中心位置の設定等正確に位置決めを行なう必要があることから、チップの耐食性、耐久性を向上させ、この作業頻度を低減することが強く要望されている。

[0122] 一方、ディッピング用あるいははんだ供給用などのはんだ浴槽は、通常ステンレスで形成されているが、上記のように侵食性の強い鉛フリーはんだを収容すると、その表面が侵食され、寿命が著しく短くなるという問題点があった。特に、鉛フリーはんだを使用した場合、例えば、現在鉛フリーはんだで最も主流となっているSn-Ag-Cuはんだでは、使用温度(約250℃)と溶解温度(約220℃)との差が約30℃と、従来のSn-Pb系共晶はんだの温度差の57℃に比して半分程度となるため、はんだ成分の偏析によりはんだ品質が低下しやすい。このような品質低下を抑制するために、はんだ浴槽内で十分な加熱と攪拌が必要とされるため、表面の浸食がより進行しやすく、寿命が著しく短くなるという問題点もあった。

[0123] こうした熔融はんだに対する耐食性を改善するために、従来より様々な耐食性部材が考えられてきた。

例えば、特開平1-309780号公報及び特開平07-112272号公報には、耐食性、耐久性に優れたはんだこて先として、先端にアモルファス金属のコーティング膜をスパッタ法により形成したはんだこて先、該アモルファス金属のコーティング膜の上に

さらに鉄メッキを施したはんだこて先が開示されている。このはんだこて先によれば、鉄メッキが侵食された場合でも、下地層のアモルファス金属のコーティング膜により本体は確実に保護されるため、耐久性、耐食性が改善されるというものである。

- [0124] また、はんだ槽の耐食では、一方の表面にチタン層を有するクラッド材を使用してはんだ槽の内面をチタン層で構成する方法や、ステンレスで形成されたはんだ槽の内面にセラミックス層を形成する方法が知られている(特開2002-28778号公報等)。また、はんだ槽の内面側を窒化処理により形成された硬化層でコーティングする方法も知られている(特開2004-141914号公報)。

- [0125] しかしこれらの方法では、効果が不十分である、高価である、あるいは加工が困難であるなどの問題点を有していた。

本発明は、はんだ、特に鉛フリーはんだに対しても優れた耐食性を発揮し、高寿命を実現する耐はんだ侵食用部材を提供する。

本発明者がはんだに対する耐エロージョン性能、耐高温性能、耐コロージョン性能、耐磨耗性能について鋭意検討した結果、アモルファス金属(合金)、特に金属ガラスからなる被膜がはんだに対する耐食性に非常に優れていることを見出した。

- [0126] すなわち、本発明にかかる耐はんだ侵食用部材は、溶融はんだとの接触面、あるいは溶融はんだとの接触面の下地層としてアモルファス金属ガラス被膜が形成されていることを特徴とする。

本発明において、金属ガラス被膜中に存在する気孔の径が被膜厚み以下であり、被膜を貫通する連続気孔が存在しないことが好適である。

- [0127] また、金属ガラス被膜の厚みが0.01mm以上であることが好適である。

また、金属ガラスがFe原子を30〜80原子%含むことが好適である。

また、金属ガラス被膜が高速フレイム溶射によって形成されたことが好適である。

また、はんだが鉛フリーはんだであることが好適である。

本発明の耐はんだ侵食用部材は、前記金属ガラス積層体の構造を備えることができる。

本発明にかかるはんだごてチップは、前記何れかに記載の耐はんだ侵食用部材からなる。

また、本発明にかかるはんだ槽は、前記何れかに記載の耐はんだ侵食用部材からなる。

前記金属ガラス積層体は、このような耐はんだ侵食用部材にも好適に適用できる。

- [0128] 図8には、本発明にかかる耐はんだ侵食用部材の一例として、はんだごてチップを示す。図8において、はんだごてチップ302は、無酸素銅よりなるこて先本体304の先端部分に、高耐食性金属ガラスよりなる下地層306と、はんだとの濡れ性の良い金属よりなる表面層308(例えば、純鉄メッキ)とが積層形成され、その他の表面部分ははんだとの濡れ性の低い材料、例えば硬質クロムメッキ310を施したものである。

- [0129] このようなはんだごてチップ302は、先端部分がはんだとの濡れ性の良い金属の表面層308とされているため、はんだ付けの作業性が良好で、しかも、高耐食性金属ガラスの下地層306を有するため、表面層308が侵食されたとしても下地層306の金属ガラス被膜は侵食されないので本体まで侵食されず、耐食性に著しく優れる。

一方、先端部分以外は、クロムメッキ310等のはんだとの濡れ性の良くない材料で形成されているため、はんだが登ることもない。

- [0130] なお、金属ガラス被膜のみでも良好な作業性が得られる場合には、表面層308は特に要しない。

また、金属ガラス被膜がはんだとのぬれ性が低いものである場合には、先端部分以外の表面部分の硬質クロムメッキ310の代わりに金属ガラス下地層306を連続して設けてもよい。あるいは、先端部分以外の表面部分は、金属ガラス下地層306に連続した金属ガラスの被覆層上に更にクロムメッキ等のはんだとのぬれ性の低い材料の被覆層を形成してもよい。

- [0131] さらに、金属ガラス下地層306と、表面層308との密着性を高めるために、これらの間に双方に密着性の良い材料よりなる中間層を設けることもできる。双方に密着性の良い材料としては、通常、表面層308を構成する金属と同種の金属を下地層306の形成と同一の手段、例えば溶射で形成したものが挙げられる。

金属ガラス被膜は、薄過ぎると十分な耐食性が得られないので、10 μ m以上、さらには100 μ m以上とすることが好ましい。一方、厚過ぎるとコスト高騰の問題が生じるので、最大1mm程度の膜厚で十分である。

[0132] 図9に、本発明にかかる耐はんだ侵食用部材の一例として、はんだ槽を示す。図9において、はんだ槽312を構成するステンレス鋼314は、少なくともその内側の溶融はんだ318に接触する表面が金属ガラス被膜316によりコーティングされ、その上面は開放された箱型である。はんだ槽312内に噴流ノズルやフィン、ヒータなどが設置される場合には、これら部材の溶融はんだに接触する面にも金属ガラス被膜でコーティングすることができる。

金属ガラス被膜は、薄過ぎると十分な耐食性が得られないので、 $50\mu\text{m}$ 以上、さらには $100\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。一方、厚過ぎるとコスト高騰の問題が生じることから、最大 1mm 程度の膜厚で十分である。

[0133] このように、本発明によれば、はんだ付けに用いられる機器の各種部材において、溶融はんだに接触する面に金属ガラス被膜を形成することにより、高侵食性の鉛フリーはんだに対しても長期にわたって侵食されることなく安全に使用することができる耐はんだ侵食用部材を提供することができる。

[0134] 本発明においては、金属ガラスの過冷却温度領域 ΔT_x が 30°C 以上であることが好適である。このような金属ガラスを用いることにより、緻密なアモルファス相被膜が得られる。

また、金属ガラスの成分が、少なくともFe基を含有することで耐食性は飛躍的に向上する。金属ガラス中、Fe基は30～80原子%が好ましい。Fe基が30原子%未満では耐食性が十分に得られず、また、80原子%を超えると金属ガラスの形成は困難である。

特に好ましい組成として、例えば、 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ （下付き数字は全て原子%を示す）、 $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_4\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_1$ 、 $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{20}\text{B}_{20}\text{Si}_4\text{Nb}_4$ 等の鉄基金属ガラスが挙げられる。

[0135] 金属ガラスは、通常のアモルファス合金よりも一般に耐食性や機械的強度が高いことが知られているが、金属ガラスを均一なアモルファス相の厚膜として形成することは困難であった。

本発明では、溶射により、金属ガラス粒子の少なくとも一部を溶融状態あるいは過冷却状態で基材表面において凝固及び積層することにより、金属ガラスの均一なア

モルファス相の被膜を得ることができる。

- [0136] 溶射は、めっきや蒸着などに比べて厚い被膜(100 μ m以上)を得ることが可能であるが、一般に金属の溶射被膜では気孔が多く、十分な耐食性が得られない。しかし、金属ガラスを原料とした本発明の溶射では、鉛フリーはんだ槽やはんだごて等の過酷な侵食環境での使用にも長期にわたって耐える緻密な高耐食性被膜の形成が可能である。

- [0137] このような方法により金属、合金、セラミック、樹脂などの材料表面に金属ガラスを溶射し、耐食性被膜を形成することができる。特に銅、ステンレスなどの耐熱性、熱容量、熱伝導の高い金属材料には好適に溶射できる。

金属ガラス被膜形成は、例えば、はんだごてチップの表面や、はんだ槽の内面の他、フィン、シャフト、ヒータなど、溶融はんだと接触する各種部材の表面に直接行うことができる。あるいは、適当な基材表面に溶射を行って複合材料を製造し、これを加工成型して部材を作製することもできる。

金属ガラス被膜は均一の膜厚に形成してもよいし、必要に応じて傾斜膜などとすることもできる。

- [0138] 以下、具体例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の試験例では、溶射はHVOF装置(ユテク社製 JP5000、パレル長さ 4インチ)を用いた。

実施例

- [0139] 試験例1 金属ガラス積層体の製造

溶射材料として、耐食性に優れる金属ガラスとして知られている $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ のガスアトマイズ粉末を用いて溶射試験を行った。DSC分析を行ったところ、該金属ガラス粉末のガラス転移温度(T_g)は611.7 $^{\circ}\text{C}$ 、結晶化開始温度(T_x)は675.2 $^{\circ}\text{C}$ であり、 ΔT_x は63.5 $^{\circ}\text{C}$ であった。また、融点(T_m)は約900 $^{\circ}\text{C}$ であった。また、X線回折によりアモルファス相であることを確認した。溶射条件は次の通り。

- [0140] (表1)

基材 SUS304L板

溶射原料 Fe₄₃ Cr₁₆ Mo₁₆ C₁₅ B₁₀ ガスアトマイズ粉末

ΔTx: 約63℃

粒度: 53 μm の篩下のもの (最大粒径 53 μm)

溶射条件 粉末搬送ガス: N₂

燃料: 灯油、6. 0GPH

酸素: 2000SCFH

溶射距離 (溶射ガン先端から基材表面までの距離): 380mm

溶射ガン移動速度: 200mm/sec

基材表面温度: 200℃ (ホットプレートで加温)

[0141] 上記表1の条件で膜厚約1mmの溶射被膜を形成し、積層体を得た。溶射被膜のX線回折でアモルファス相に特有の良好なハローパターンが認められ、均一なアモルファス相であることが確認された(図10)。

また、図11に示す断面写真のように、この溶射被膜を貫通する連続空孔は認められず、その気孔率は1. 2%であった。なお、気孔率については、溶射被膜の任意の断面(n=10)について2次元画像解析し、得られた気孔の面積率の最大値を気孔率として採用した。

また、この積層体の溶射被膜層について、王水浸漬試験(25℃、2時間)を行ったが、腐食は全く認められず、非常に高い耐食性を示した。

[0142] 試験例2 気孔率の影響

下記のように燃料と酸素の供給量を変えて、試験例1と同様に溶射を行い、積層体を得た(溶射被膜約200 μm)。

(表2)

試験	燃料	酸素	気孔率	耐食性
2-1	6. 0GPH	2000SCFH	約1%	○
2-2	3. 5GPH	1250SCFH	約5%	×

[0143] 上記表2の試験例2-1の積層体のように、気孔率が2%以下の場合には、試験例1と同様の高い耐食性を示したが、試験例2-2の積層体のように気孔率が2%を超えると、耐食性が低下し、王水試験において腐食が認められた。

[0144] 試験例3. ΔT_x の影響

過冷却液体温度領域 ΔT_x の異なるアモルファス金属ガラス粉末を用いて、試験例1と同様にして溶射を行い、積層体を得た(溶射被膜約200 μ m)。溶射被膜のアモルファス相形成については、下記の基準により評価した。

(アモルファス相の形成)

○: X線回折で良好なハローパターンが認められる(アモルファス単一相)

△: X線回折でハローパターンと結晶性ピークの両方が認められる(一部結晶相)

×: X線回折でハローパターンが全く認められない(結晶相)

[0145] (表3)

試験	金属ガラス	ΔT_x	アモルファス相形成
3-1	Fe ₄₃ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₅ B ₁₀	約63℃	○
3-2	Fe ₅₂ Co ₂₀ B ₂₀ Si ₄ Nb ₄	約31℃	○
3-3	Fe ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	約 0℃	×

[0146] 上記表3の試験例3-1～3-2のように、過冷却液体温度領域 ΔT_x が30℃以上の金属ガラスを用いた場合には、アモルファス単一相からなる溶射被膜を形成することができるが、 ΔT_x が30℃を下回ると結晶相の形成が認められ、アモルファス相からなる溶射被膜を形成することは困難であった。積層体3-3の溶射被膜のX線回折図は図12に示すとおりである。

結晶相の形成は、耐食性に悪影響を及ぼすので、望ましくない。また、 ΔT_x が30℃を下回ると気孔率も高くなる。よって、金属ガラスとしては、 ΔT_x が30℃以上のものが好適である。

[0147] 試験例4 溶射粒子捕集試験(1)

溶射粒子が基材表面に衝突した際の状態を調べるために、溶射粒子捕集試験を行った。この試験は、基材表面への溶射開始直後に遮断板により基材表面へのガスフレーム及び溶射粒子を遮断して、スプラットが堆積する前の個々のスプラットの形状や、基材表面の様子を調べるものである。

燃料と酸素の供給速度を下記表4のように変えた以外は、前記試験例1と同じ条件で試験を行った。

[0148] (表4)

試験 No.	燃料 (GPH)	酸素 (SCFH)	SUS304L	基材写真 寒天ゲル
4-1	6.0	2000	図13	図16
4-2	5.5	2000	図14	図17
4-3	4.0	1500	図15	図18

[0149] 図13～15は、SUS304L板を基材として、試験4-1～4-3の条件で溶射したときの基材表面写真である。

試験4-1(燃料6.0GPH/酸素2000SCFH)及び試験4-2(燃料5.5GPH/酸素2000SCFH)では、溶射粒子のスプラットの形状は、円形あるいは楕円形に薄くつぶれたものか、又は中央部に円形あるいは楕円形に薄くつぶれたコアとその周囲に薄く広がるスプラッシュ様の部分とからなるものであった。そして、これらの条件で溶射を行ったところ、このようなスプラットの積層により、緻密で均一なアモルファス金属ガラス溶射被膜が得られた。

[0150] 一方、試験4-3(燃料4.0GPH/酸素1500SCFH)では、図15からわかるように、薄く広がらずに球状に近い厚みのある形状のスプラットが多く見られ、図13～14のようなスプラットは少なかった。また、スプラッシュ部の発生も抑制されていた。これは、フレーム温度が低かったためと考えられる。このようなスプラットの積層では、緻密性

の高い溶射被膜を得ることはできなかった。

[0151] 図16～18は、寒天ゲル(寒天濃度 7重量%)を基材(ターゲット)として、試験4-1～4-3の条件で溶射したときのゲルの断面写真である。このような硬い寒天ゲルに溶射すると、熔融状態あるいは過冷却液体状態の溶射粒子はゲル内部には侵入できずにゲル表面で捕集され、凝固状態にある溶射粒子はゲル内部に侵入してゲル内部で捕集される。よって、このようなゲルターゲット試験により、溶射粒子の基材表面における状態を推定できる。

[0152] 試験4-1～4-2(図16～17)では溶射粒子はほとんどゲル内部に侵入せず、大部分がゲル表面で捕集されている(ゲル表面の黒く見える部分)。

これに対して、試験4-3(図18)では溶射粒子の大部分がゲル内部に侵入し、ゲル表面ではほとんど捕集されていない(ゲル表面に黒く見える部分はほとんど認められない)。

従って、試験4-1～4-2では、ほとんどの溶射粒子が熔融状態あるいは過冷却液体状態で衝突しているのに対し、試験4-3では、ほとんどの溶射粒子が凝固状態で基材表面に衝突しているものと考えられる。

[0153] 試験例5 溶射粒子捕集試験(2)

さらに、基材表面温度及び溶射粒子の粒度を変えて溶射粒子捕集試験を行った。試験条件は、次の通り。

(表5)

試験No.	粒度	基材表面温度	基材表面写真
5-1	120 μ m以下	常温(加温なし)	図19
5-2	120 μ m以下	200℃	図20
5-3	45 μ m以下	常温(加温なし)	図21
5-4	45 μ m以下	200℃	図22

* 基材:SUS304板、燃料:灯油、スプレー量:3.2kg/hr、

キャリアガス圧:45psi、溶射距離:200mm、
その他は試験例1と同じ

[0154] 図19～図20から、粒度 $120\mu\text{m}$ 以下($120\mu\text{m}$ 篩下)の場合には、何れの基材表面温度でも溶射粒子のスプラットがほとんど広がっておらず、球状に近い厚みのある形状であることがわかる。また、基材表面に溶射粒子の衝突によると考えられる窪みが認められる。これらの条件では、粒径が大きく、高速であったために、溶射粒子が熔融あるいは過冷却液体状態にまで到達せずに、凝固状態で基材表面に衝突したものと考えられる。

[0155] 一方、粒度 $45\mu\text{m}$ 以下($45\mu\text{m}$ 篩下)の場合、基材表面温度が常温では図21のように広がり悪いスプラットがやや散見されたものの、薄く潰れて広がった良好なスプラットが多く見られた。そして、基材表面温度が 200°C の場合には、図22のようにほとんどのスプラットは極めて薄く潰れて円形あるいは楕円形に広がっており、非常に良好なものであった。

これは、粒径が小さかったために、ガスフレームで溶射粒子が過冷却液体状態、あるいは完全に熔融した状態で基材表面に衝突したためと考えられる。

スプラットが薄く広がれば、溶射被膜の緻密性に有利である。また、スプラットが薄く広がればスプラット全体が速やかに冷却されて凝固するので、均一なアモルファス溶射被膜の形成にも有利である。

[0156] 試験例6 溶射試験

上記試験例5と同じ試験条件で実際に溶射試験を行った。溶射試験では、溶射ガンを基材表面と平行に一定速度で往復移動させて、基材表面の一直線上を溶射した。溶射ガン一往復で溶射回数2回とカウントした。基材温度は 200°C のみとした。試験条件は次の通り。

[0157] (表6)

試験No.	粒度	溶射回数	膜厚	被膜断面写真	耐久性
(王水試験)					

6-1	120 μ m以下	108回	—	—	—
6-2	45 μ m以下	30回	1. 164mm	図23	○
6-3	45 μ m以下	58回	2. 087mm	図24	○

*Fe₄₃Cr₁₆Mo₁₆C₁₅B₁₀ のガスアトマイズ粉末

[0158] 粒度120 μ m以下の場合には、溶射回数108回まで溶射を繰り返しても、基材表面には溶射被膜が形成されなかった。これは、上記捕集試験結果から推察されたように、固体状態で基材表面に衝突したため、基材への接着性が低かったものと考えられる。

[0159] これに対して、粒度45 μ m以下の場合には、溶射回数30回で最大膜厚1. 164mm、溶射回数58回では最大膜厚2. 087mmの溶射被膜が形成された。

溶射回数30回及び58回の溶射被膜の断面SEM写真をそれぞれ図23及び図24に示す。黒い点々に見える部分は空孔であるが、被膜中の空孔は非常に少なく(気孔率2%以下)、また、存在する各空孔もそれぞれが独立しており、溶射被膜を貫通する連続空孔は認められない。

[0160] 一般的に、金属の溶射では、溶射粒子は飛翔過程で冷却され、液体の温度域が狭く不均一に凝固が起こるため周囲のガスを巻き込み、多孔質の膜を形成することが多いが、本発明の金属ガラスの溶射では、過冷却液体状態で基材表面に衝突するために緻密な膜が形成されることが考えられる。

従って、これらの溶射被膜は外的要因に対する基材表面保護能に優れることが示唆された。

実際に、王水浸漬試験(25℃、2時間)では、腐食減量は3%程度であり、非常に耐食性に優れていた。

[0161] さらに、得られた溶射被膜について、X線回折を行った。図25は試験例6-2(溶射回数30回)の溶射被膜のX線回折図である。同図からわかるように、得られた溶射被膜は、結晶相や酸化物相を含まないアモルファス相からなる金属ガラスであった。

一般に大気中での溶射では、高温で金属が溶融して溶融液体状態になると非常に

酸化されやすくなるため、通常、溶射被膜中には酸化物相が認められるが、金属ガラスはこれらの酸化を受けにくい。

- [0162] 以上のように、金属ガラスの溶射粒子を過冷却液体状態で基材表面に衝突させることにより、非常に緻密な金属ガラスのアモルファス被膜を形成することができる。

上記の例では $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスを用いてステンレス板に溶射したが、各種基材表面に賦与しようとする機能や基材に応じて、金属ガラスを選択することができる。

- [0163] 上記は溶射方法としてはHVOFを用いた例であるが、本発明の目的を達し得る限り、大気圧プラズマ溶射(APS)、減圧プラズマ(VPS)、コールドスプレー等、その他の溶射方法も用いることが可能である。

また、本発明の溶射被膜を形成する前に基材表面にブラスト処理等の粗面化処理を行うことにより、基材と金属ガラス層との密着強度を高めることができる。

また、本発明においては、溶射被膜を貫通する空孔はないので、溶射被膜形成後に樹脂等を用いた封孔処理は特に不要であるが、目的に応じて各種表面処理を行うことは可能である。

- [0164] 試験例7 金属ガラスバルク体の製造

下記表7の条件で溶射を行って、金属ガラス積層体を得た(溶射被膜膜厚約1mm)。

(表7)

基材	SUS304L板
	サイズ: 50×100×5mm
	基材表面: 30×20×1mmの凸部を3箇所有する。
	基材表面は鏡面仕上げ
溶射原料	$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ ガスアトマイズ粉末
	△Tx: 約63℃
	粒度: 53 μmの篩下のもの(最大粒径53 μm)
溶射条件	粉末搬送ガス: N_2

燃料:灯油、6.0GPH

酸素:2000SCFH

溶射距離(溶射ガン先端から基材表面までの距離):380mm

溶射ガン移動速度:200mm/sec

基材表面温度:200℃(ホットプレートで加温)

[0165] この金属ガラス積層体を積層した後、軽く衝撃を加えることにより、基材から金属ガラス層が容易に剥離し、金属ガラスバルク体を得られた。得られた金属ガラスバルク体の剥離面には、基材の凸部が精密に転写されていた。また、得られた金属ガラスバルク体の剥離面は非常に平滑であった。

[0166] 試験例8 耐はんだ侵食性

組成が $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{V}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ である金属ガラスの水アトマイズ粉(粒径32〜53 μm 、アモルファス)を高速フレイム溶射装置を用いて溶射した。

なお、原料である $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{V}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス粉末をDSC(示差走査熱量計)で測定したところ、ガラス転移温度(T_g)は646.6℃、結晶化開始温度(T_x)は694.8℃、 ΔT_x は48.2℃、融点(T_m)は約1094.8℃であった。試験条件は次の通り

[0167] (表8)

基材 SUS304板(粗面化处理)

溶射原料 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{V}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ ガスアトマイズ粉末

ΔT_x :約48℃

粒度:32〜53 μm

溶射条件 粉末搬送ガス: N_2

燃料:灯油、6.0GPH

酸素:2000SCFH

溶射距離(溶射ガン先端から基材表面までの距離):200mm

溶射ガン移動速度:200mm/sec

基材表面温度:200℃

[0168] 基材表面への溶射開始直後に遮断板により基材表面へのガスフレイム及び溶射粒子を遮断して、スプラット堆積前の個々のスプラットの形状を調べたところ、スプラットは極めて薄く扁平に潰れて広がり、熔融状態あるいは過冷却液体状態で基材表面に衝突しているものと考えられた。

そして、遮断板を用いずに連続的に溶射を行った場合には、溶射密度に応じて基材表面に種々の膜厚の溶射被膜を形成することができ、0.01mm以上の溶射被膜を形成できた。0.1mm以上も、例えば2〜3mmの厚膜も形成可能であった。溶射被膜は基材表面に強固に結合しており、また、溶射被膜のX線回折により、完全なアモルファス相であることが確認された。また、その断面を電子顕微鏡にて観察したところ、溶射被膜は非常に緻密で気孔はほとんどなく、連続気孔も認められなかった。また、酸化物層の形成も認められなかった。

これらの結果は、金属ガラスの溶射粒子が過冷却液体状態で基材表面に衝突したことによるものと考えられる。

[0169] この積層体より耐食性評価を行うために金属ガラス溶射被膜層からなる試験片(約 $5 \times 20 \times 80$ mm)を得た。また、比較試験片として、SUS304板(約 $5 \times 20 \times 80$ mm)の表面をエメリー紙により研磨したものを準備した。

これら試験片の表面に、鉛フリーはんだ用フラックスを塗布した後、熔融した鉛フリーはんだSn-3Ag-0.5Cu(550℃)中に浸漬3秒、上昇2秒の流速付加条件で6時間、浸漬-上昇を繰り返した。浸漬は試験片の長径に対し片方の先端から約20mmとなるようにした。

試験終了後、試験片表面に付着している熔融はんだをふき取り、外観を観察したところ、比較試験片では著しい侵食(エロージョン)が認められたが、金属ガラス試験片では全く観察されなかった。

[0170] 下記表9は、試験前後で測定した試験片の質量変化を示したものである。比較試験片では試験後にエロージョンによる明らかな減量が認められたが、金属ガラス試験片では試験前後で質量変化はほとんどなかった。

(表9)

試料	重量減
金属ガラス試験片	なし
比較試験片(SUS304)	あり(約6%減量)

[0171] 図26の(a)は前記試験例1の積層体、(b)は耐はんだ侵食用の特殊窒化表面処理板(サーフ処理、カナック社製)を、上記と同様のはんだ浸漬条件で96時間試験を行った後の表面写真である。特殊窒化処理の場合(b)では、浸漬部分に著しいエロージョンが認められたのに対し、本発明の積層体(a)では試験前後で表面に変化はなく、エロージョンは発生していないことがわかる。

[0172] 以上のように、本発明の金属ガラス被膜ははんだ、特に鉛フリーはんだに対しても耐食性に優れるので、はんだ付けに用いられる機器の各種部材において、このような金属ガラス被膜を溶融はんだとの接触面に形成することにより、その耐食性を格段に向上することができ、高寿命化を図ることができる。

また、上記各試験例のようにして得られた積層体は、何れも過冷却液体温度領域でのプレス加工により、金型形状を金属ガラス層表面に高精度に転写することができるものである。

請求の範囲

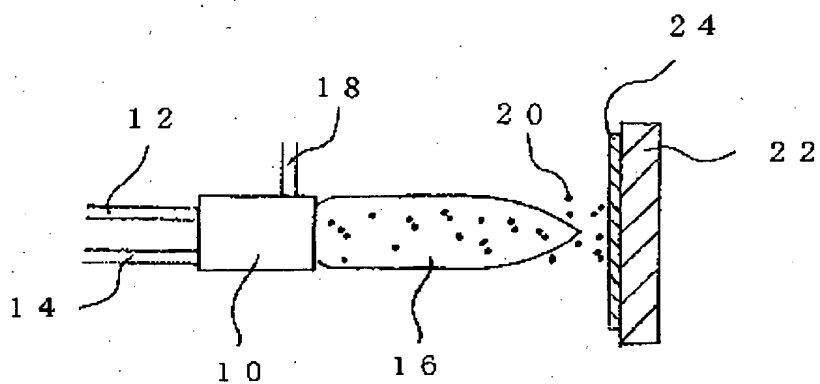
- [1] 基材表面にアモルファス相の金属ガラス層が形成された金属ガラス積層体であつて、金属ガラス層に連続空孔(ピンホール)が存在しないことを特徴とする金属ガラス積層体。
- [2] 請求項1記載の積層体において、金属ガラス層が、金属ガラス粉体の少なくとも一部が熔融状態あるいは過冷却液体状態で基材表面において凝固及び積層して形成されたものであることを特徴とする金属ガラス積層体。
- [3] 請求項1又は2記載の積層体において、金属ガラス層が、予め調製されたアモルファス相の金属ガラスを原料として形成されたことを特徴とする金属ガラス積層体。
- [4] 請求項1〜3の何れかに記載の積層体において、金属ガラス層の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする金属ガラス積層体。
- [5] 請求項1〜4の何れかに記載の積層体において、金属ガラスの過冷却液体温度領域 ΔT_x が 30°C 以上であることを特徴とする金属ガラス積層体。
- [6] 請求項1〜5の何れかに記載の積層体において、気孔率が2%以下であることを特徴とする金属ガラス積層体。
- [7] 請求項1〜6の何れかに記載の積層体において、金属ガラス層が溶射被膜であることを特徴とする金属ガラス積層体。
- [8] 請求項7記載の積層体において、溶射被膜が高速フレイム溶射被膜であることを特徴とする金属ガラス積層体。
- [9] 請求項7又は8記載の積層体において、金属ガラス層が、円形ないし楕円形に薄くつぶれた溶射粒子及び／又は円形ないし楕円形に薄くつぶれたコアを中心部に有する溶射粒子の積層が金属ガラス層に認められることを特徴とする金属ガラス積層体。
- [10] 請求項1〜8の何れかに記載の積層体において、金属ガラスが複数の元素から構成され、構成元素として少なくともFe、Co、Ni、Ti、Zr、Mg、Cu、Pdの何れか一つの元素を含むことを特徴とする金属ガラス積層体。
- [11] 請求項10記載の積層体において、金属ガラス構成元素としてFeを30〜80原子%含有することを特徴とする金属ガラス積層体。

- [12] 請求項1〜11の何れかに記載の積層体において、基材が金属またはセラミックスであることを特徴とする金属ガラス積層体。
- [13] 請求項12記載の積層体において、基材が比重3.0以下の軽量金属であることを特徴とする金属ガラス積層体。
- [14] 請求項1〜13の何れかに記載の積層体において、基材表面に金属ガラス層がパターン化されて形成されていることを特徴とする金属ガラス積層体。
- [15] 請求項1〜14の何れかに記載の積層体において、その表面に凹凸形状を有する基材表面に金属ガラス層が形成されていることを特徴とする金属ガラス積層体。
- [16] 請求項1〜15の何れかに記載の積層体において、金属ガラス層表面が凹凸形状及び／又は鏡面を呈する平滑面を有することを特徴とする金属ガラス積層体。
- [17] 請求項1〜16の何れかに記載の金属ガラス積層体において、金属ガラス層が水素雰囲気下で水素を吸収して電気的物性値が変化することを特徴とする金属ガラス積層体。
- [18] 請求項1〜17の何れかに記載の金属ガラス積層体から基材を除去して得られることを特徴とする金属ガラスバルク体。
- [19] 請求項17記載の金属ガラス積層体、あるいは該金属ガラス積層体から基材を除去して得られる金属ガラスバルク体を用いたことを特徴とする水素センサ。
- [20] 金属ガラス粉体を、該金属ガラス粉体の少なくとも一部が熔融状態あるいは過冷却液体状態で基材表面において凝固及び積層して、基材表面に金属ガラス層を形成することを特徴とする金属ガラス積層体の製造方法。
- [21] 請求項20記載の製造方法において、金属ガラス粉体がアモルファス相の金属ガラス粉体であることを特徴とする金属ガラス積層体の製造方法。
- [22] 請求項20又は21記載の製造方法において、溶射により金属ガラス層を形成することを特徴とする金属ガラス積層体の製造方法。
- [23] 請求項22記載の製造方法において、溶射が高速フレイム溶射であることを特徴とする金属ガラス積層体の製造方法。
- [24] 請求項22又は23記載の製造方法において、表面温度が100℃以上の基材に溶射することを特徴とする金属ガラス積層体の製造方法。

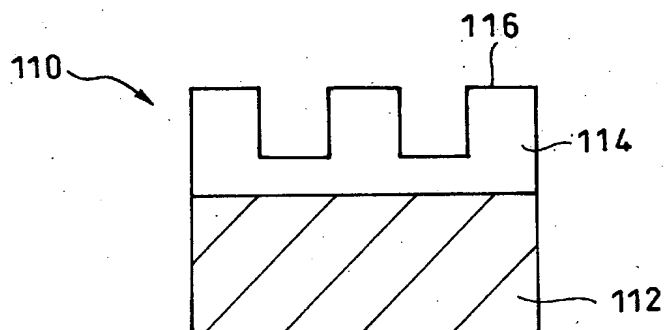
- [25] 請求項20～24の何れかに記載の製造方法を用いることを特徴とする、請求項1～18の何れかに記載の金属ガラス積層体の製造方法。
- [26] 請求項20～25の何れかに記載の製造方法により得られた金属ガラス積層体から基材を除去することを特徴とする金属ガラスバルク体の製造方法。
- [27] 請求項16記載の金属ガラス積層体の構造を備えることを特徴とする金型成形体。
- [28] 請求項27記載の金型成形体において、金属ガラス層の肉薄部における厚みが0.1mm以上であることを特徴とする金型成形体。
- [29] 基材表面に金属ガラス層を積層する工程と、
前記金属ガラス層の表面に、過冷却液体温度領域で金型によりプレス加工して、
金型の形状を該金属ガラス表面に転写する工程と、
を備えることを特徴とする金型成形体の製造方法。
- [30] 請求項29記載の方法において、基材表面に金属ガラス粒子を高速フレイム溶射することにより金属ガラス層を積層することを特徴とする金型成形体の製造方法。
- [31] 請求項29又は30記載の方法において、基材表面に金属ガラスを積層する工程で金属ガラス層の厚みを0.1mm以上とすることを特徴とする金型成形体の製造方法。
- [32] 請求項1～17の何れかに記載の金属ガラス積層体において、基材が多孔質支持体であり、この多孔質支持体表面にピンホールのない金属ガラス溶射被膜層が形成されていることを特徴とする複合積層体。
- [33] 請求項32記載の複合積層体において、金属ガラス溶射被膜がガス選択透過性を有することを特徴とする複合積層体。
- [34] 請求項33記載の複合積層体において、選択されるガスが水素であることを特徴とする複合積層体。
- [35] 請求項32～34の何れかに記載の複合積層体において、金属ガラス溶射被膜の厚みが1～1000 μm であることを特徴とする複合積層体。
- [36] 請求項32～35の何れかに記載の複合積層体において、多孔質支持体の細孔径が0.1～1000 μm の範囲であることを特徴とする複合積層体。
- [37] 請求項32～36の何れかに記載の複合積層体において、形状がチューブ状であることを特徴とする複合積層体。

- [38] 請求項32-37の何れかに記載の複合積層体を用いたことを特徴とするガス分離膜。
- [39] 多孔質支持体表面に金属ガラスを高速フレイム溶射し、多孔質支持体表面にピンホールのないアモルファス相の金属ガラス溶射被膜を積層することを特徴とする複合積層体の製造方法。
- [40] 溶融はんだとの接触面、あるいは溶融はんだとの接触面の下地層としてアモルファス相の金属ガラス被膜層が形成されていることを特徴とする耐はんだ侵食用部材。
- [41] 請求項40記載の部材において、前記請求項1-16の何れかに記載の金属ガラス積層体の構造を備えることを特徴とする耐はんだ侵食用部材。
- [42] 請求項40又は41記載の部材において、はんだが鉛フリーはんだであることを特徴とする耐はんだ侵食用部材。
- [43] 請求項40-42に記載の耐はんだ侵食用部材からなる、はんだごてチップ。
- [44] 請求項40-43に記載の耐はんだ侵食用部材からなる、はんだ槽。

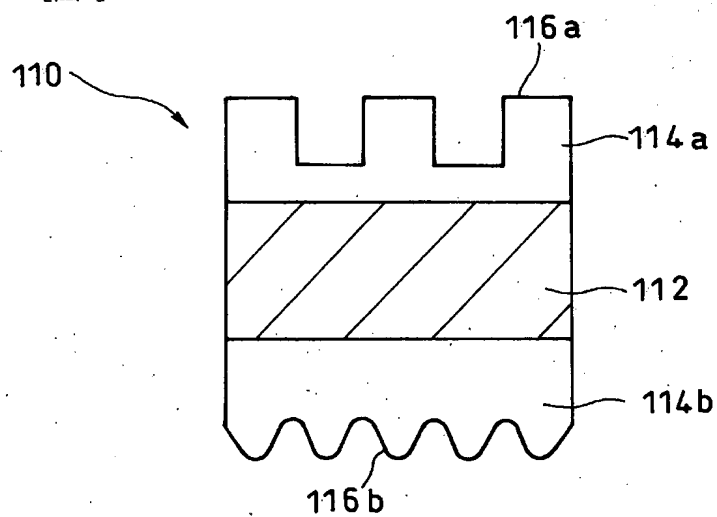
【図1】



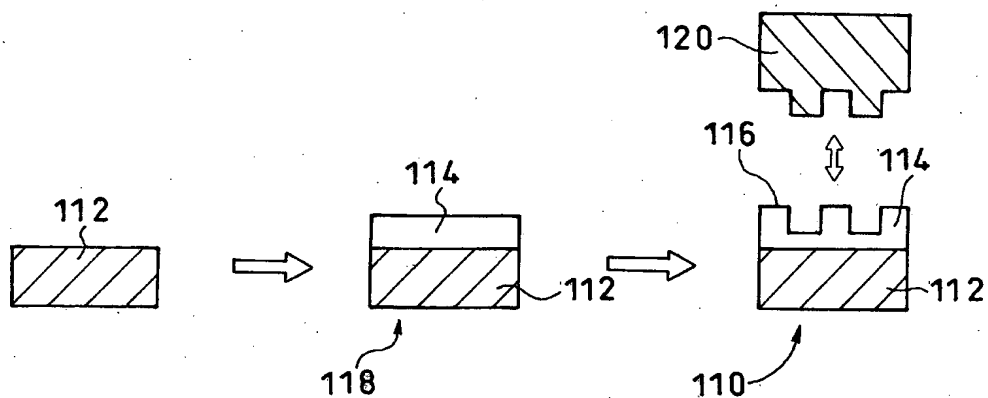
【図2】



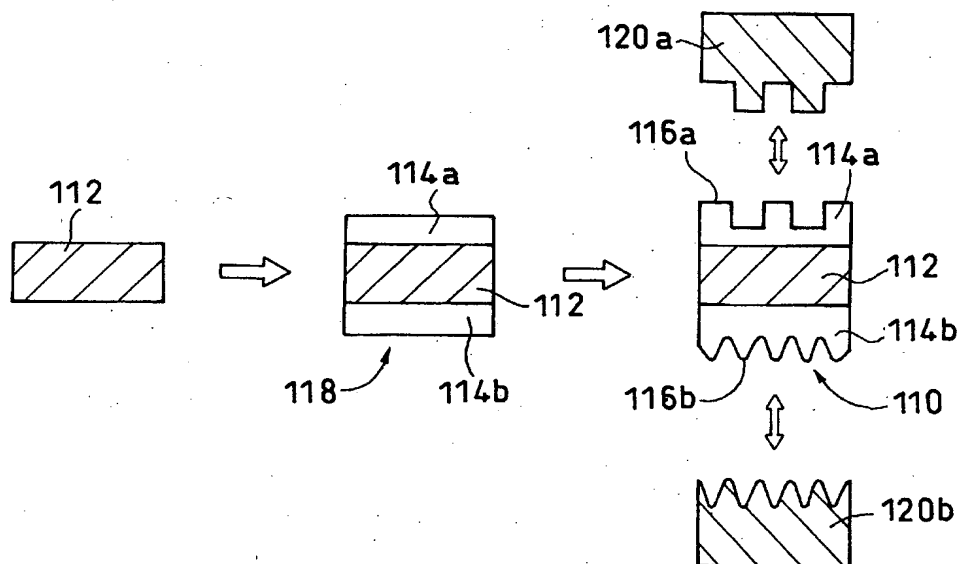
【図3】



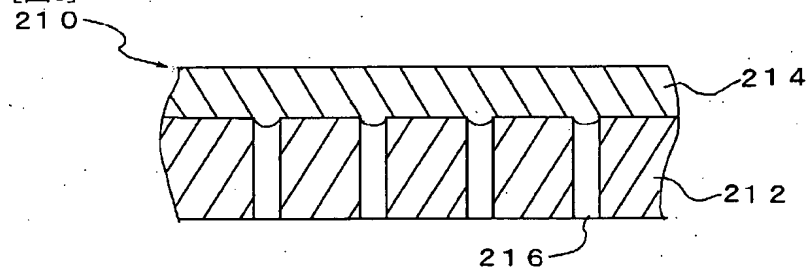
[図4]



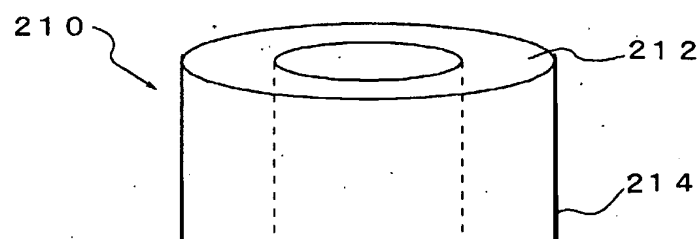
[図5]



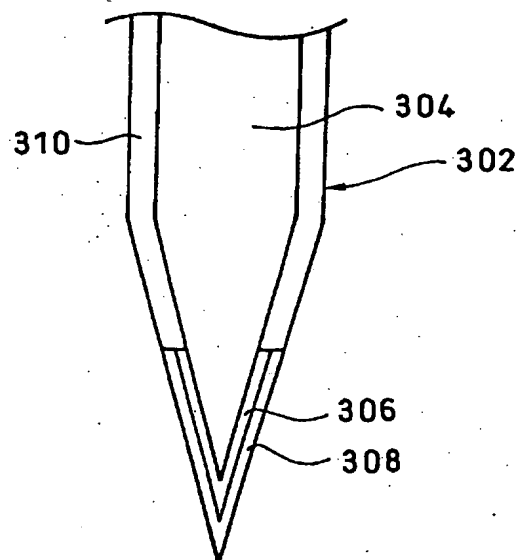
[図6]



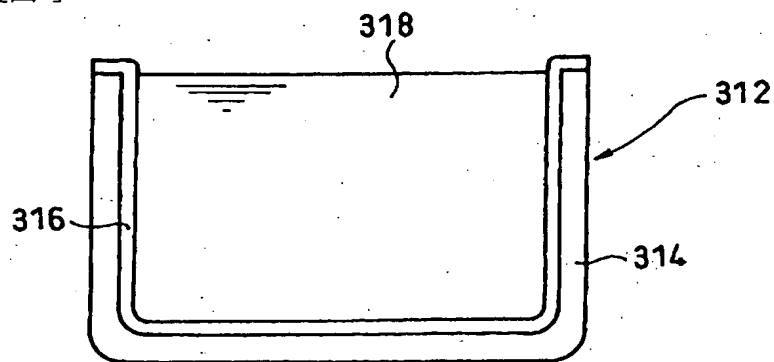
[図7]



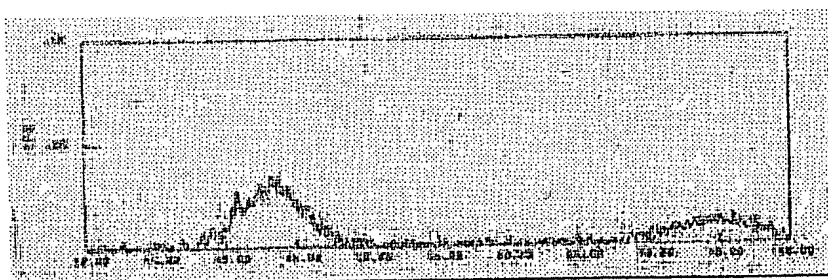
[図8]



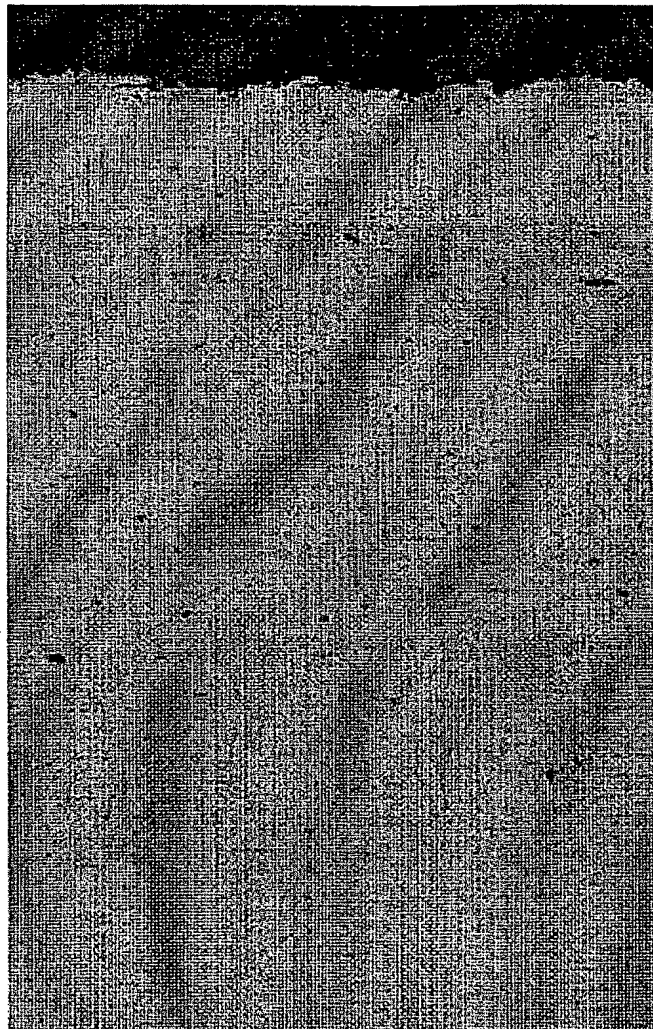
[図9]



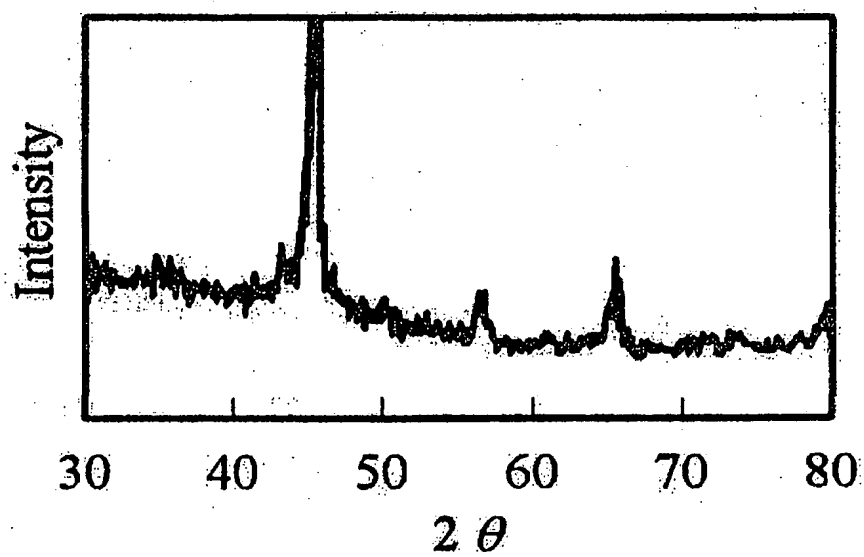
[図10]



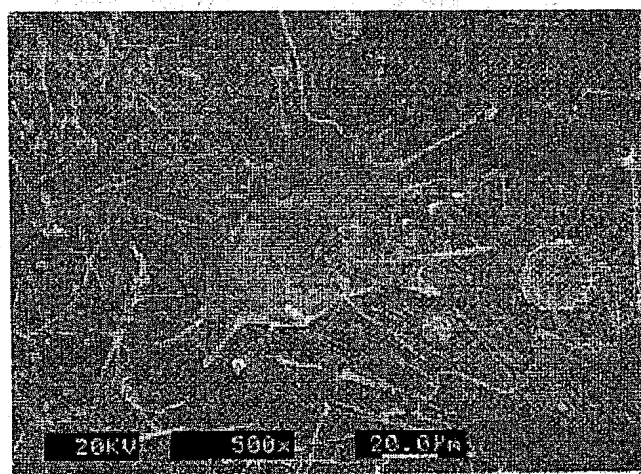
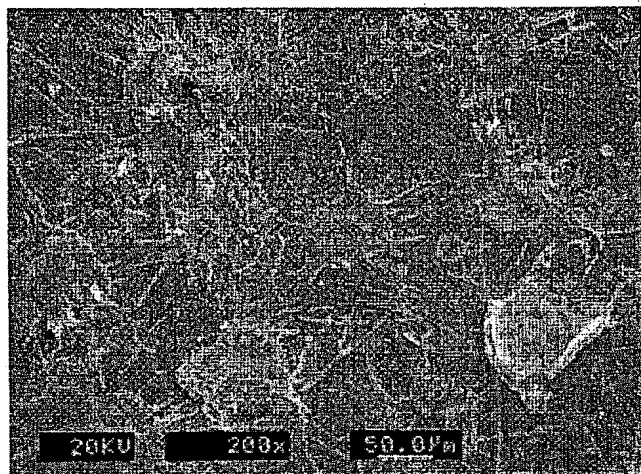
[図11]



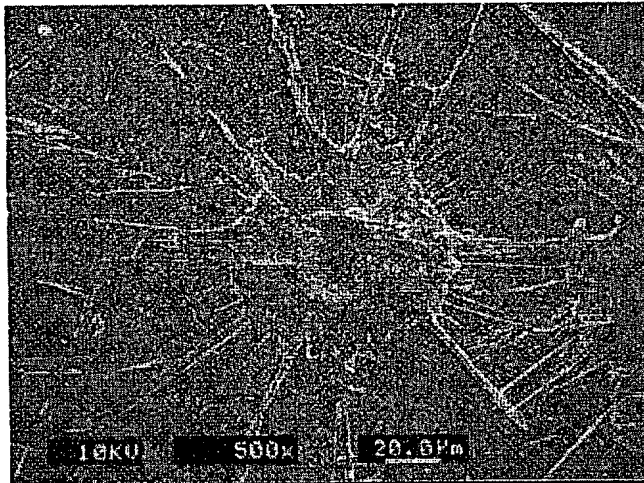
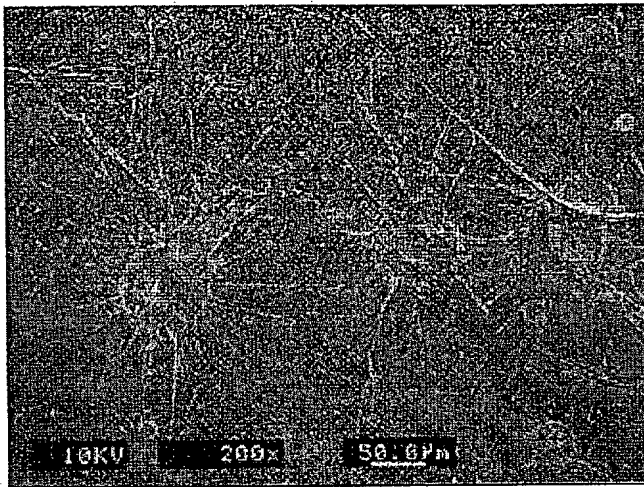
[図12]



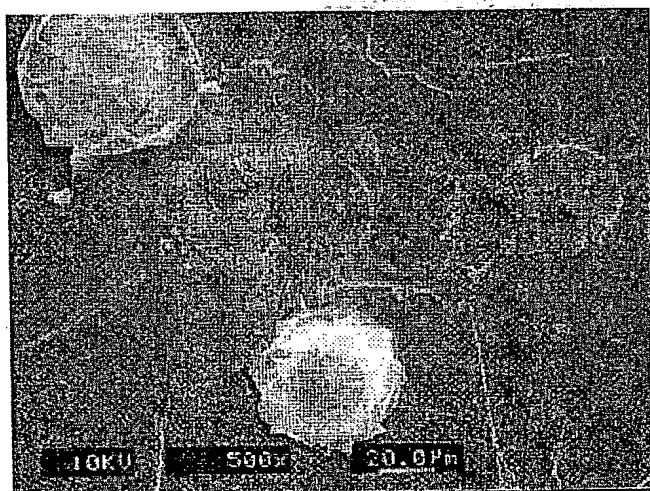
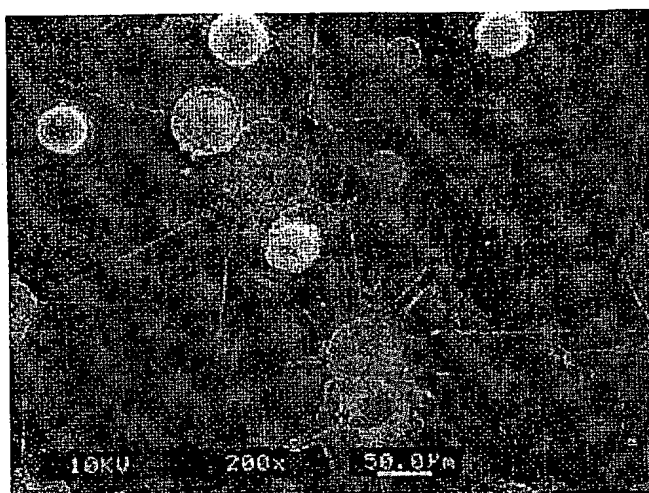
[図13]



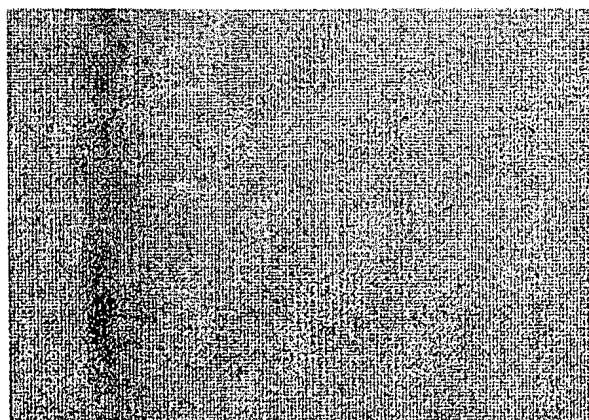
[図14]



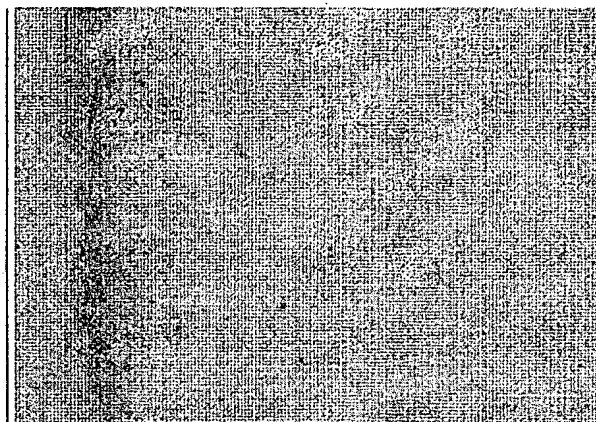
[図15]



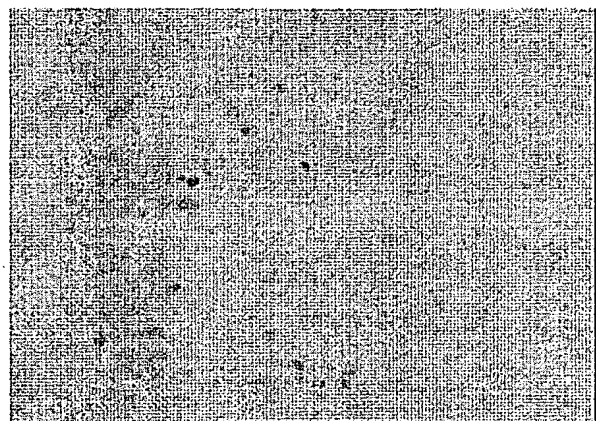
[図16]



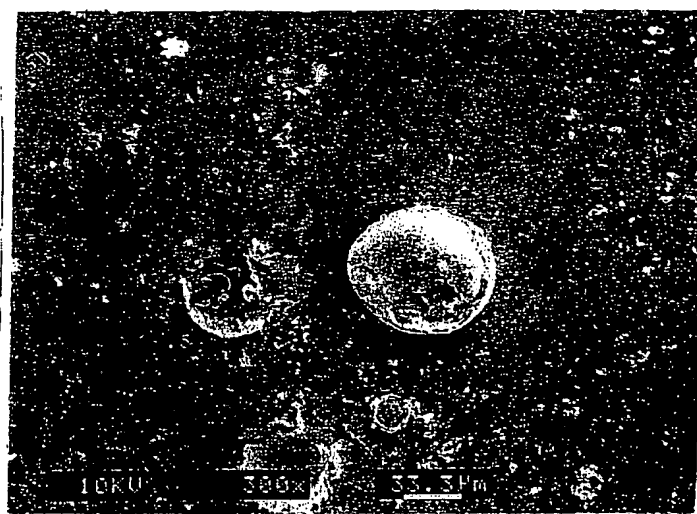
[図17]



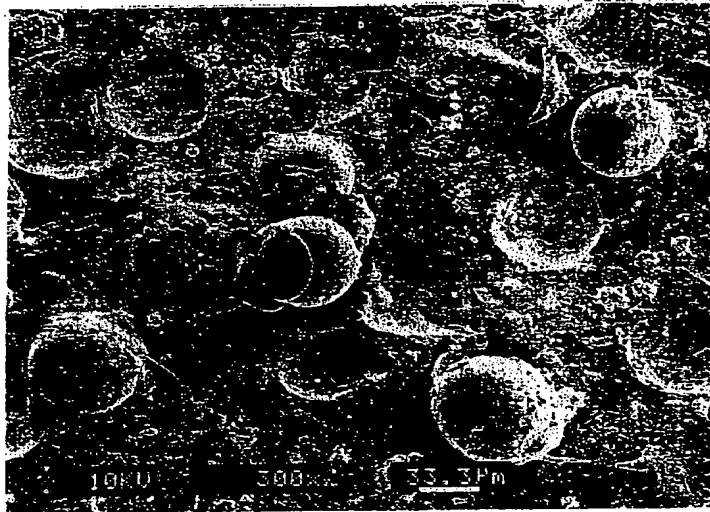
[図18]



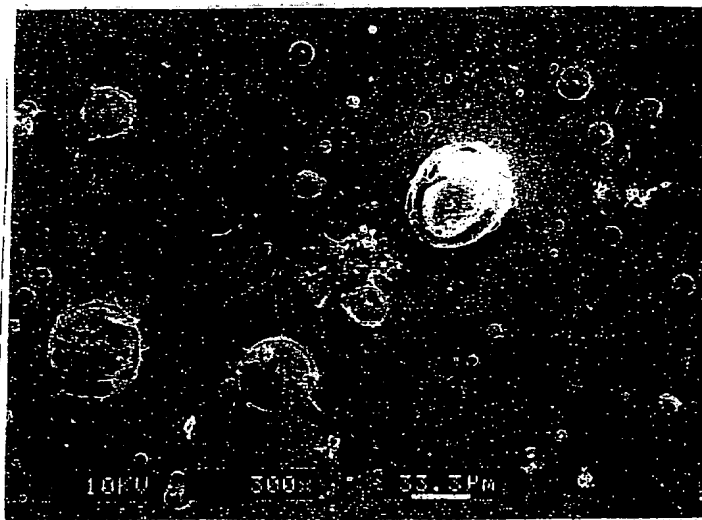
[図19]



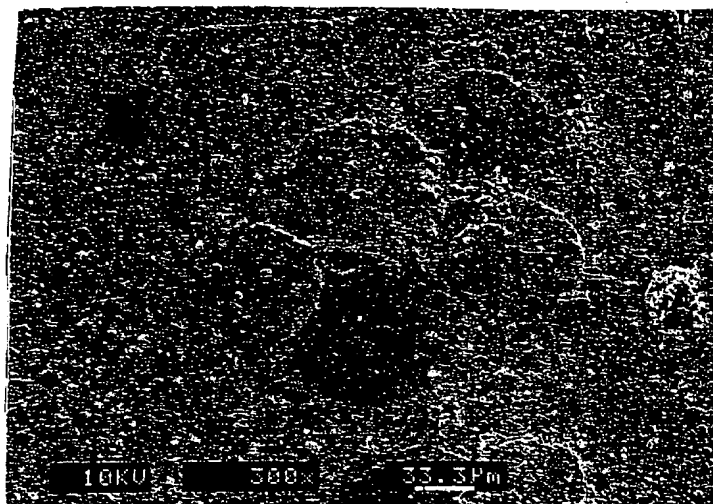
[図20]



[図21]



[図22]



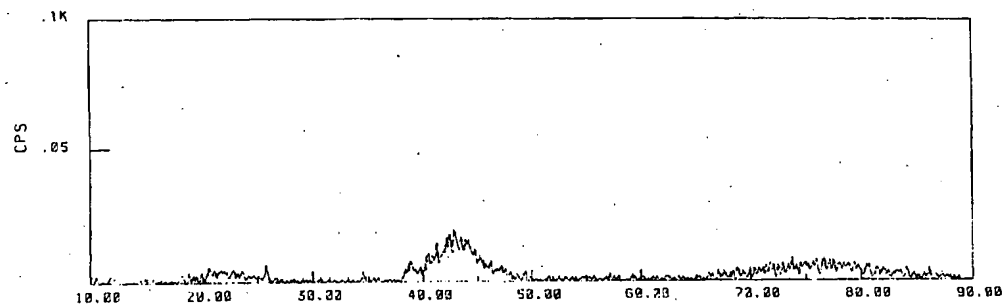
[図23]



[図24]

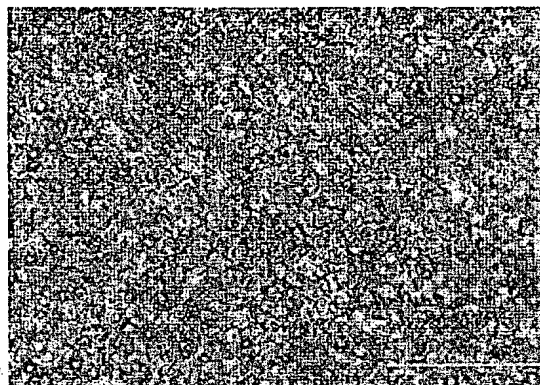


[図25]

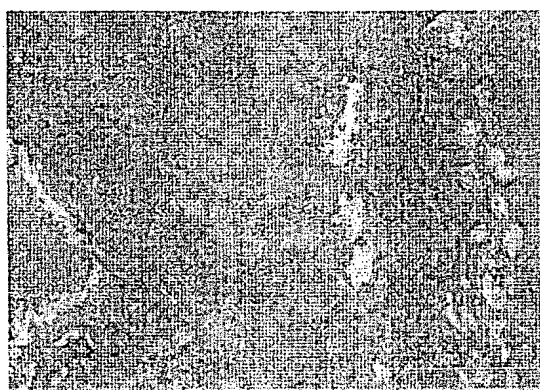


[図26]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C22C45/02, C22C1/00, B32B15/04, C23C4/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C22C45/00-45/10, C22C1/00, B32B15/04, C23C4/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-303218 A (Japan Science and Technology Corp.), 31 October, 2001 (31.10.01), Table 1 (Family: none)	1-18, 20-28, 40-44
Y	JP 2000-45058 A (Hitachi Zosen Corp.), 15 February, 2000 (15.02.00), Par. Nos. [0014], [0015] (Family: none)	1-18, 20-28, 40-44
Y	JP 1-40909 B2 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 01 September, 1989 (01.09.89), Claims (Family: none)	14-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June, 2005 (30.06.05)

Date of mailing of the international search report

19 July, 2005 (19.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005528

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-112272 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 02 May, 1995 (02.05.95), (Family: none)	40-44
A	JP 2000-169947 A (Japan Science and Technology Corp.), 20 June, 2000 (20.06.00), & WO 00/32833 A1 & EP 1138798 A1 & US 6652679 B1	29-31
A	JP 6-91144 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 05 April, 1994 (05.04.94), (Family: none)	19, 32-39
E, X	JP 2005-164584 A (Akihisa INOUE, Topy Industries Ltd.), 23 June, 2005 (23.06.05), Full text (Family: none)	1-12, 17-23, 25-28, 32-39
E, A	JP 2005-173558 A (Seiko Epson Corp.), 30 June, 2005 (30.06.05), (Family: none)	1-44